N° D'ORDRE : 56

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean RACINE

PHARMACIEN
LICENCIÉ-ÈS-SCIENCES
ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX.

1re thèse. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS RÉDUCTRICES DU MÉTHANE.

2e thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le novembre 1946 devant la Commission d'examen.

JURY

Président ..... MM. BRUS, professeur.

Examinateurs ..... MONDAIN MONVAL, professeur.
ROUSSET, professeur.

BORDEAUX
IMPRIMERIES DELMAS
6, place Saint-Christoly

1946

RACINE (Jean).

Contribution à l'étude des propriétés réductrices du méthane. — Bordeaux, Delmas, 1946. In-8°, 143 p.

(Thèse sc. physiques. Bordeaux. 1946. N° 56.)

RACINE (Jean).

Contribution à l'étude des propriétés réductrices du méthane. — Bordeaux, Delmas, 1946. In-8°, 143 p.

(Thèse sc. physiques. Bordeaux. 1946. N° 56.)

RACINE (Jean).

Contribution à l'étude des propriétés réductrices du méthane. — Bordeaux, Delmas, 1946. In-8°, 143 p.

(Thèse sc. physiques. Bordeaux. 1946. N° 56.)

RACINE (Jean).

Contribution à l'étude des propriétés réductrices du méthane. — Bordeaux, Delmas, 1946. In-8°, 143 p.

(Thèse sc. physiques. Bordeaux. 1946. N° 56.)

N° D'ORDRE :
56

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean RACINE

PHARMACIEN
LICENCIÉ-ÈS-SCIENCES
ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX.

1re thèse. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS RÉDUCTRICES DU MÉTHANE.

2e thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le novembre 1946 devant la Commission d'examen.

JURY

Président ..... MM. BRUS, professeur.

Examinateurs ..... MONDAIN MONVAL, professeur.
ROUSSET, professeur.

BORDEAUX
IMPRIMERIES DELMAS
6, place Saint-Christoly

1946

FACULTÉ DES SCIENCES

	MM.	
Doyen	**BRUS**	Chimie.
Doyens honoraires.	**DUPONT**	Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.
	CHAINE	Anatomie comparée et Embryogénie.
	MERCIER	Physique générale.
	PICART	Astronomie.
Professeurs honoraires	**BOUNHIOL**	
	DAURE	
	DEVAUX	
	DUPONT	
	PICART	
	CHAINE	
	MERCIER	
	KASTLER	
Professeurs	**DAGUIN**	Géologie et Minéralogie.
	MILLOUX	Calcul infinitésimal et Analyse supérieure.
	DANGEARD ...	Botanique.
	GENEVOIS	Physiologie végétale et Chimie biologique.
	CAU	Physique expérimentale.
	QUELET	Chimie organique.
	BRUS	Chimie.
	AVEL	Anatomie comparée et Embryogénie.
	MONDAIN	
	MONVAL ...	Chimie minérale et Chimie physique.
	ROUSSET	Physique générale.
	ROGER	Mécanique rationnelle.
	DUFRESNOY ..	Mathématiques générales.
	WEILL	Professeur titulaire en surnombre.
Professeur sans chaire	**SERVANT**	Physique.
Maîtres de confér. honoraires	**ARRIVAUT**	
	DE PUYMALY .	
Maîtres de conférences	**PISOT**	Calcul des probabilités
	GAY	Minéralogie.
	BOUNHIOL	Zoologie.
	DAVID	Botanique.
Secrétaire	**ARTIGUELONG.**	

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MES CAMARADES

« LES GUEULES CASSEES »

A Monsieur Paul MONDAIN MONVAL

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Hommage de respectueuse reconnaissance.

Que M. le Professeur Mondain Monval, sous la direction duquel nous avons effectué nos recherches, d'abord au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, puis au Laboratoire de Chimie Minérale et de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude pour les conseils et les marques d'estime qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Nous exprimons notre vive gratitude à M. le Doyen Brus, qui nous a fait l'honneur de présider notre jury de thèse avec la grande bienveillance qu'il nous a toujours témoignée, et à M. le Professeur Rousset, pour l'accueil cordial qu'il nous a réservé lors de l'examen de nos travaux.

Nos vifs remerciements vont au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide morale et matérielle qu'il nous a apportée.

Enfin nous remercions la Compagnie Française du Raffinage pour l'obligeance avec laquelle elle a mis à notre disposition le méthane nécessaire à nos essais.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

PROPRIÉTÉS RÉDUCTRICES DU MÉTHANE

INTRODUCTION

Le méthane CH_4, premier terme de la série des hydrocarbures saturés aliphatiques, appelés encore autrefois « paraffines » à cause de leurs faibles affinités, n'est pas pour autant dépourvu d'activité chimique. La présence dans sa molécule de deux éléments fortement actifs, le carbone et l'hydrogène, tous deux réducteurs, amène à penser que le méthane pourrait être doué de propriétés réductrices. C'est ce que l'on constate effectivement.

Tout d'abord, aux hautes températures, le méthane se dissocie en ses éléments suivant l'équation réversible [1] :

$$CH_4 \iff C + 2\,H_2,$$

la dissociation étant à peu près totale au-dessus de 1.000°. Il est bien évident que, dans ces conditions, le méthane peut jouer le rôle de réducteur par suite de la mise en liberté de deux éléments réducteurs par eux-mêmes.

Notons cependant que la dissociation du méthane n'est pas tout à fait aussi simple que semble l'indiquer l'équation de réaction citée plus haut : dans certaines conditions, la décomposition du méthane peut aboutir à divers produits con-

tenant de l'hydrogène, de l'acétylène, de l'éthylène et des hydrocarbures aromatiques (naphtaline en particulier) [2].

Il n'est pas toujours nécessaire d'opérer à haute température pour constater les propriétés réductrices du méthane. En effet, certains auteurs (John R. Campbell et Thomas Gray [3]) ont, par exemple, observé une réduction appréciable de l'oxyde cuivrique par le méthane aux environs de 400°.

Le rôle réducteur du méthane vis-à-vis des oxydes métalliques a été assez peu étudié. John R. Campbell et Thomas Gray [3] étudient la « combustion » du méthane au moyen de l'oxyde cuivrique CuO : ils se préoccupent uniquement de brûler le gaz, sans se soucier du sort de l'oxyde cuivrique, et, toujours dans le même but, ils mélangent à ce dernier des oxydes variés dans le but de catalyser la « combustion ».

H. A. Doerner [4] réduit de l'oxyde de zinc par le méthane ou le gaz naturel des puits de pétrole dans le but industriel de préparer le métal; il utilise comme matière première un minerai oxydé contenant entre autres impuretés du cadmium et du soufre sous forme de sulfate. Il obtient un métal très pur après diverses manipulations.

Une étude de la réduction par le méthane des oxydes de cuivre, fer, étain, zinc et manganèse a été faite par Bernhard Neumann et Hsiao-Hai Wang [5] : ils obtiennent les métaux correspondants, mais ils opèrent souvent avec un mélange de méthane et d'hydrogène.

Oskar Meyer et Walter Eilenden [6] opèrent la réduction de la magnétite et de la limonite par le méthane. Ils obtiennent du fer plus ou moins carburé et estiment possible la production d'acier sous certaines conditions. D'après eux, le méthane n'agit pas lui-même comme agent de réduction, mais par ses produits de décomposition : carbone et hydrogène; cela est vraisemblable étant donné la température élevée de la réduction (950 à 1.050°).

Enfin F. Fischer et F. Bangert [7] réduisent par le méthane du bioxyde de manganèse, soit pur, soit mélangé à des oxydes divers (baryte anhydre, alumine, oxydes de nickel, de

chrome, de fer, etc.) : nous indiquerons plus loin leurs résultats.

Ces divers travaux sont en général d'ordre industriel; ces auteurs utilisent fréquemment des minerais oxydés et, comme source de méthane, le gaz naturel provenant des puits de pétrole; certains étudient l'action du méthane sur des mélanges d'oxydes. Dans ces deux cas, on a alors affaire à des réductions plus ou moins catalysées. Quoi qu'il en soit, les réactions aboutissent en général à la production de métaux.

Nous retiendrons plus particulièrement les recherches de F. Fischer et F. Bangert [7], qui mettent en évidence une nouvelle propriété du méthane, due à la présence de carbone dans sa molécule. En effet, on peut admettre l'hypothèse que ce carbone soit susceptible de se combiner au métal résultant de la réduction préalable de l'oxyde, avec formation d'un carbure métallique. C'est justement ce qu'ont observé F. Fischer et F. Bangert lors de la réduction du bioxyde de manganèse : ils semblent avoir obtenu une petite quantité d'un carbure de manganèse susceptible de se décomposer sous l'action de l'eau acidulée avec dégagement d'hydrocarbures, qu'ils n'ont pu d'ailleurs discriminer.

A la suite de ces diverses recherches assez fragmentaires, il nous a paru intéressant d'étudier de façon systématique les propriétés réductrices du méthane vis-à-vis d'une certaine catégorie de substances : les oxydes métalliques. Par la même occasion, nous étudierons l'action de ce même méthane sur les métaux, soit que ceux-ci proviennent d'une réduction préalable de leurs oxydes par le même gaz, soit que, dans le cas d'oxydes irréductibles dans ces conditions, on parte d'un métal préparé d'une autre façon; nous essaierons de voir s'il y a formation d'un carbure.

Pour éviter l'influence catalytique de substances étrangères, nous utiliserons du méthane pur et, dans la mesure du possible, des oxydes et des métaux purs.

Nous étudierons l'action du méthane sur les métaux et oxydes courants, que nous passerons en revue dans l'ordre

de la Classification périodique des éléments, en réservant un chapitre à chaque groupe de cette classification.

Pour chaque élément, nous commencerons par l'oxyde, et, pour fixer les idées et avoir en même temps un terme de comparaison, nous indiquerons succinctement l'action de l'hydrogène sur le même oxyde. En conclusion, nous pourrons ainsi faire un rapprochement entre les propriétés réductrices du méthane et celles de l'hydrogène.

Avant d'indiquer ce que nous avons observé en faisant agir le méthane sur le sodium (il nous a paru inutile d'étudier l'action sur l'oxyde de sodium, corps très stable et déjà irréductible par l'hydrogène), nous consacrerons un chapitre à l'appareillage dont nous avons fait usage au cours de nos diverses recherches.

CHAPITRE PREMIER

APPAREILLAGE

Description générale.

L'appareil à réduction et ses accessoires sont représentés dans la figure 1.

On utilise comme source de méthane le gaz naturel de Saint-Marcet (Haute-Garonne), convenablement purifié et comprimé à 150 atmosphères dans une bouteille en acier de 50 litres de capacité. Pour l'usage, le gaz est d'abord ramené à une pression inférieure à 1 atmosphère à l'aide d'un détendeur. Bien que le gaz soit très pur (99,9 %), exempt en particulier d'hydrocarbures non saturés, il est bon de lui faire traverser une colonne C à potasse caustique (pour le débarrasser des traces d'anhydride carbonique qu'il contient) et un laveur L à acide sulfurique concentré qui le dessèche complètement. A ce laveur fait suite un petit tube à entonnoir rempli de coton de verre destiné à arrêter les projections d'acide sulfurique.

Le gaz ainsi purifié pénètre dans le tube à réduction chauffé à l'aide du four électrique dont nous parlerons plus loin. Ce tube est légèrement incliné sur l'horizontale, de façon à ce que l'eau condensée à sa sortie ne revienne pas vers les parties chaudes. Il renferme, placée au centre du four électrique, la nacelle en porcelaine contenant la substance dont on étudie la réduction.

A la sortie, les gaz passent dans un tube de verre A, de 10 à 15 centimètres de long, dans un ballon B de 100 à 150 cm^3, refroidi par de la glace, et par un tube H à robinet à 3 voies permettant de les diriger, soit sur la cuve à eau par le tube D,

soit dans un réactif approprié F (par exemple, eau de baryte pour déceler l'anhydride carbonique, chlorure cuivreux ammoniacal précipitant en rouge par l'acétylène). Lorsque les gaz produits sont susceptibles d'être délétères, on les fait brûler à la sortie du tube effilé E remplaçant le tube D.

Pour chaque essai, on mesure approximativement le débit gazeux à l'aide d'un compteur.

Tubes a réduction.

Nous avons presque toujours opéré avec des tubes en quartz, parfois avec des tubes en porcelaine ou en verre; nous signalerons à l'occasion l'utilisation de ces derniers. Ils ont tous environ 20 millimètres de diamètre intérieur et de 40 à 60 centimètres de long. On s'arrange pour que, du côté du tube A, ils dépassent le four électrique de 4 à 5 centimètres : ainsi le bouchon de liège qui les obture ne se carbonise pas (une pyrogénation du bouchon aboutirait en effet à la formation de gaz gênants), mais cette partie extérieure est suffisamment chaude pour que la vapeur d'eau produite au cours de la réduction se condense seulement dans le tube A, ce qui permet d'apprécier à quel moment elle se forme.

Après chaque essai, le tube de quartz est lavé à l'eau, puis plongé pendant une nuit dans de l'acide nitrique dilué; il est ensuite lavé de nouveau à l'eau; après égouttage, il est porté dans le four électrique à 1.000°-1.100°; à cette température, les dépôts de carbone et de goudrons sont brûlés. Nous avons constaté que la manière dont on lave les tubes peut avoir une influence catalytique sur les opérations de réduction : nous en reparlerons plus loin.

Four électrique.

Le four que nous avons utilisé a été construit au laboratoire. Sur un tube de porcelaine de 30 centimètres de long, de 50 millimètres de diamètre intérieur, nous avons bobiné

6 m. 50 de RNC 30 de 10/10; nous avons enroulé ensuite plusieurs feuilles de carton d'amiante de 1 à 2 millimètres d'épaisseur. La résistance du bobinage est de 9,4 ohms : ainsi, sous 110 volts, l'intensité qui le traverse est d'environ 12 ampères, ce qui nous permettait d'atteindre et même de dépasser 1.100°. Ce four s'est révélé très commode, mais de durée limitée, étant donné la haute température à laquelle était souvent portée la résistance.

Pour obtenir des températures moins élevées et pour pouvoir faire varier les vitesses de chauffage, nous avons mis en série un rhéostat R (fig. 1) de 16 ohms. Celui-ci, long de 43 centimètres, est gradué en centimètres de 0 à 43; dans la relation de nos expériences, nous indiquerons la résistance utilisée par le nombre de centimètres lus sur la division en face du curseur, soit l : elle est alors égale à $\frac{l \times 16}{43}$ ohms. Après un étalonnage préalable, nous pouvions connaître approximativement la résistance nécessaire pour obtenir une température donnée.

Mesure de la température.

Nous avons utilisé un couple Chromel-Alumel standard de 3/10 de millimètre de diamètre donnant une force électromotrice d'environ 4.10^{-5} volts par degré. Le galvanomètre de mesure était un millivoltmètre gradué de 0 à 13 millivolts; ainsi, nous n'aurions pu repérer qu'une température maxima de $13.10^{-3} : 4.10^{-5}$, soit 325°. Nous avons donc mis en série avec ce galvanomètre une résistance fixe de 400 ohms, qui est restée en place pour toutes les mesures.

Nous avons étalonné notre couple avec les points fixes suivants :

Eau	100°	Ebullition
Naphtaline	218°	Ebullition
Soufre	444°6	Ebullition
Chlorure de sodium	800°4	Fusion

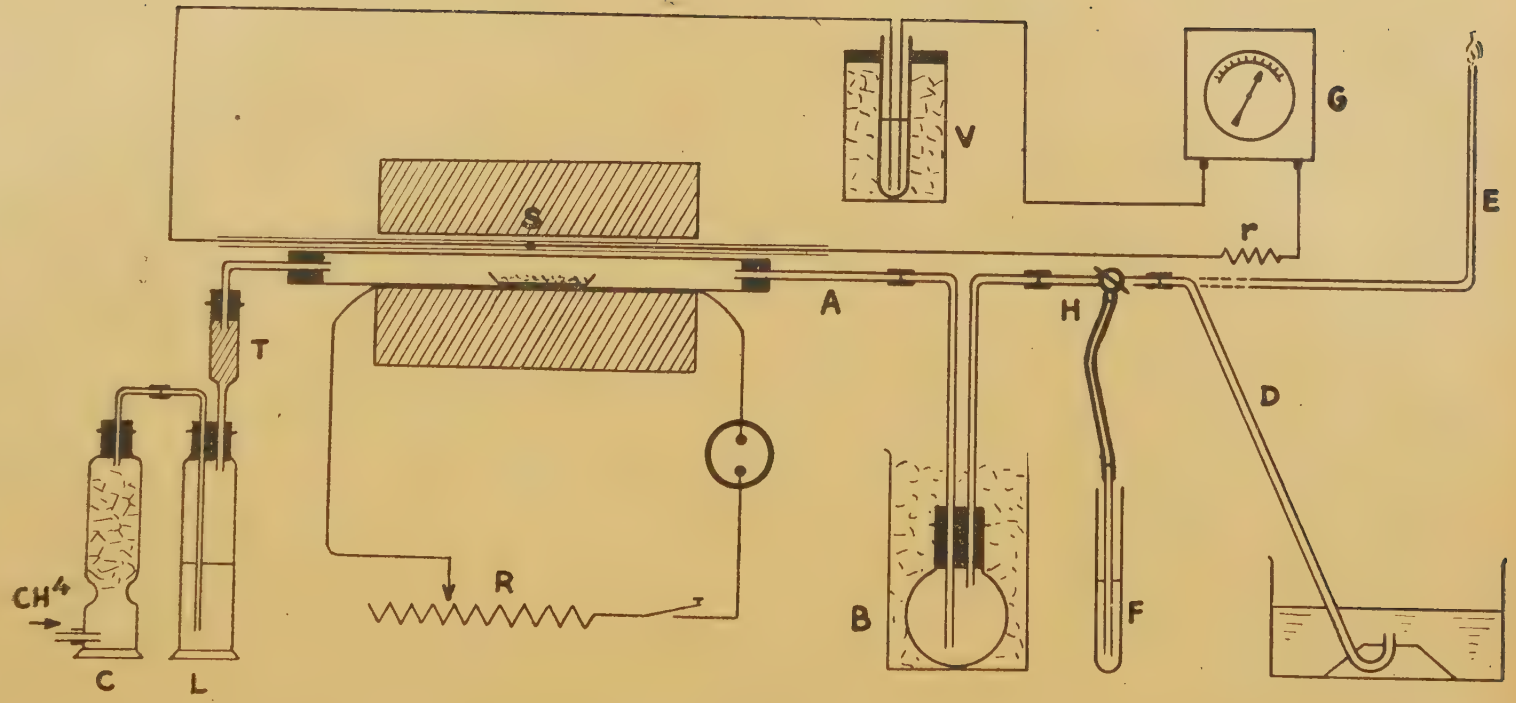

Fig. 1.

Nous avons tracé la courbe donnant la température en fonction du nombre de millivolts. Cette courbe est d'ailleurs sensiblement une droite.

Le couple est placé dans une gaine constituée par un tube de quartz de 60 centimètres de long et 5 millimètres de diamètre, disposé de telle sorte que la soudure chaude S se trouve au centre du four. La soudure froide est constituée par du mercure contenu dans un tube à essai placé dans un vase V rempli de glace pilée; ce vase est calorifugé par du carton d'amiante et un bouchon de liège. Dans le mercure plongent une branche du couple et un fil de cuivre relié au millivoltmètre G; l'autre branche du couple est reliée à ce dernier par l'intermédiaire de la résistance r de 400 ohms.

CHAPITRE II

GROUPE I

SODIUM

Nos premiers essais nous ont montré que le méthane réagissait sur le sodium avec production d'une substance blanche présentant les propriétés de l'hydrure de sodium. Avant de poursuivre cette étude, nous avons voulu voir comment ce dernier corps se forme par action directe de l'hydrogène sur le métal.

La littérature [8] nous indique qu'il faut opérer aux environs de 400°. Nous avons mis 2 à 3 grammes de sodium dans une nacelle en fer et nous avons placé celle-ci dans un tube en verre Pyrex. Le débit gazeux est d'environ 7 litres par heure. Voici la marche de l'expérience.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	0	Mise en marche du four.
6′	250°	43	
8′	310°	38	
18′	385°	33	
36′	400°	»	Un dépôt blanc apparaît dans la partie non chauffée du tube à réaction, vers sa sortie.
61′	405°	∞	Arrêt du four.

Après refroidissement, on examine la nacelle; elle contient une substance qui a l'aspect du sodium; si on chauffe le tout dans la flamme d'un bec bunsen, cette substance se boursoufle, fond en partie, il se dégage un gaz qui brûle, et finalement la masse entière prend feu.

Une expérience similaire faite avec du sodium pur montre que ce dernier s'enflamme beaucoup plus difficilement.

Il s'est formé de l'hydrure de sodium dans la nacelle. Quant à la poudre blanche déposée dans le tube à réaction, nous verrons apparaître la même lors d'essais effectués avec le méthane et nous l'identifierons à ce moment comme étant de l'hydrure de sodium.

Première série d'expériences avec le méthane.

On met dans la nacelle 2 à 3 grammes de sodium et on fait passer le courant gazeux à la vitesse de 5 litres par heure environ.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	0	Mise en marche du four.
10′	460°	»	Des fumées blanches apparaissent.
12′	555°	15	Il se forme un dépôt blanc dans la partie non chauffée du tube à réaction, vers sa sortie.
22′	620°	14	Les gaz formés donnent un très léger précipité rouge avec le chlorure cuivreux ammoniacal : *ils contiennent donc de l'acétylène.*
27′	620°	18	Les fumées blanches semblent tomber au fond du ballon B, où elles se déposent, ainsi que dans le tube A, d'ailleurs.
35′	600°	»	
54′	600°	∞	Arrêt du four.

Pour identifier le dépôt blanc, nous nous basons sur le fait que l'hydrure de sodium brûle à froid dans le chlore, alors que le sodium n'y brûle qu'à 100° [9]. Effectivement, un courant de chlore passant dans le tube A et le ballon B y brûle le dépôt blanc en donnant de petites étincelles; ce dernier est donc bien constitué par de l'hydrure de sodium et non le métal lui-même, qui aurait pu être volatilisé dans le tube à réaction (à 600-620°, la tension de vapeur du sodium n'est pas négligeable) et se condenser dans les parties froides de l'appareil; en fait, on retrouve du sodium dans le tube à réaction, mais plus près de la nacelle. D'autre part, celle-ci contient du sodium recouvert d'une pellicule d'hydrure.

D'autres essais nous ont montré que l'hydrure de sodium commence à se former vers 430°, mais une élévation de tem-

pérature favorise le rendement. Ce dernier est amélioré aussi par un accroissement de la vitesse du courant gazeux. Les fumées blanches, qui peuvent apparaître à partir de 350°, ne contiennent pas uniquement de l'hydrure, car elles ne sont pas entièrement solubles dans l'eau.

Deuxième série d'expériences.

D'autres essais ont été poursuivis à température plus élevée. Nous mettons 1 gramme de sodium dans notre nacelle en utilisant un tube de verre ayant servi à des expériences analogues et lavé uniquement à l'eau après chaque essai. Le courant gazeux a une vitesse de 4 litres par heure environ.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	0	Mise en marche du four.
11′	572°	»	Depuis un certain temps, l'appareil est rempli de fumées blanches, et un dépôt blanc est apparu à la sortie du tube à réaction, dans le tube A et le ballon B.
13′	625°	18	
14′	652°	17	Le dépôt blanc devient gris dans le tube A.
18′	663°	»	*L'acétylène apparaît dans les gaz.*
22′	675°	18	
32′	675°	∞	Arrêt du four.

A partir du moment où l'acétylène est apparu, il s'en est formé une quantité assez notable, révélée par l'importance du précipité rouge obtenu avec le chlorure cuivreux ammoniacal.

Une partie du sodium de la nacelle, volatilisé, se retrouve dans le tube à réaction. Il reste une substance d'odeur alliacée, ayant encore l'aspect du sodium, que l'on traite par l'eau dans l'appareil suivant : un erlenmeyer de 250 cm³ fermé par un bouchon de caoutchouc laissant passer un tube à boule à robinet et un tube à dégagement plongeant dans une solution de chlorure cuivreux ammoniacal. On place la nacelle dans la fiole conique, sous l'orifice du tube à boule. On ajoute l'eau goutte à goutte, très lentement, car le

moindre excès provoque une explosion qui brise l'appareil. On constate que, sous l'action de l'eau, la substance contenue dans la nacelle laisse dégager de l'acétylène, qui donne un précipité rouge avec le chlorure cuivreux ammoniacal. Il

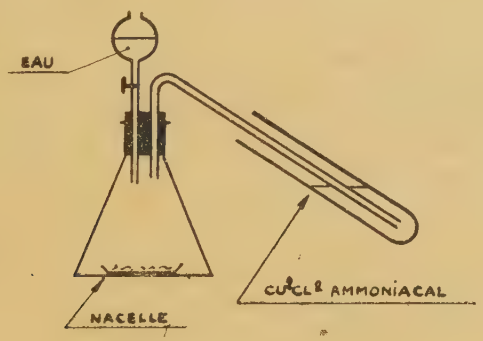

Fig. 2.

s'ensuit que la nacelle contient du carbure de sodium, corps se décomposant sous l'action de l'eau avec dégagement d'acétylène :

$$C_2Na_2 + 2\,H_2O \rightarrow C_2H_2 + 2\,NaOH$$

ou

$$CNa \equiv CH + H_2O \rightarrow C_2H_2 + NaOH.$$

En effet, d'après la littérature [10], il existe deux carbures de sodium selon que les hydrogènes de C_2H_2 sont en totalité ou en partie remplacés par du sodium. Ils ont l'aspect du métal et ils se préparent par action de l'acétylène sur le sodium, mais le rendement est faible si on opère avec un appareil identique au nôtre.

La littérature nous apprend encore qu'on obtient de meilleurs résultats en faisant agir l'acétylène sur du sodium contenu dans un ballon chauffé au bain d'huile vers 200° et constamment agité pour augmenter le nombre des points de contact du gaz avec le métal. Il serait intéressant de faire agir le méthane de la même façon, mais la température plus élevée qui serait nécessaire d'après nos essais (660° au lieu

de 200°) constitue un gros obstacle. Avec notre appareil, nous n'obtiendrons toujours que peu de carbure.

Revenons aux résultats de notre expérience. Lors de l'attaque par l'eau du contenu de la nacelle, il apparaît un dépôt de carbone; il est probable que ce carbone provient de la décomposition du méthane (il s'en dépose dans le tube à réaction) et non de celle du carbure de sodium; il serait alors mélangé à ce dernier.

Examinons maintenant le dépôt, faible d'ailleurs, contenu dans le tube A; au début de l'expérience il était blanc; puis, à mesure que la température s'est élevée, il est devenu de plus en plus gris. Nous allons chercher s'il contient du carbure de sodium; pour cela nous mettons une goutte de chlorure cuivreux ammoniacal à l'extrémité du tube opposée au bouchon, et une goutte d'eau à l'autre extrémité; nous bouchons les deux bouts du tube avec les doigts; nous faisons couler la goutte d'eau sur le dépôt; il y a alors réaction, parfois violente, avec de petites explosions, et nous constatons que la goutte de réactif rougit sous l'action évidente d'acétylène. Notre tube A contient donc, en quantité très faible, du carbure de sodium, corps par conséquent volatil. Comme il est à l'état pulvérulent, il réagit très violemment à l'eau, et, au cours d'essais analogues, une explosion empêche souvent l'identification de l'acétylène produit.

Pour finir, nous étudierons le dépôt formé dans le ballon B, resté blanc. Il ne contient que de l'hydrure de sodium. S'il avait contenu du carbure, comme cela est arrivé au cours d'autres expériences, une goutte de chlorure cuivreux ammoniacal serait devenue rouge à son contact, ce qui n'est pas.

En résumé, nous pouvons dire que le méthane réagit sur le sodium aux environs de 660°, avec production de carbure et d'hydrure de sodium, ce dernier étant le plus volatil des deux.

Nous indiquerons maintenant l'influence des conditions expérimentales sur la marche de la réaction. . .

Influence des conditions expérimentales.

a) *Température.* — Le carbure de sodium ne se forme qu'à partir de 650°. Si on dépasse 675°, on n'en retrouve plus trace dans la nacelle; il s'est volatilisé et déposé ensuite à l'extrémité du tube à réaction, dans le tube A, et même parfois jusque dans le ballon B. Si on élève trop la température, le sodium se volatilise complètement pour se déposer dans les parties moins chaudes du tube à réaction.

b) *Vitesse du courant gazeux.* — Ce facteur a peu d'importance chimiquement. Il aurait plutôt un effet physique; le courant gazeux porte plus ou moins loin le carbure de sodium, selon qu'il est plus ou moins rapide. Avec un débit de 10 litres par heure, on obtient un dépôt assez important de carbure dans le ballon B.

c) *Durée de contact.* — Elle ne doit pas être trop grande pour éviter que tout le sodium de la nacelle soit volatilisé : 15 à 30 minutes suffisent.

d) *Quantité de sodium mise en jeu.* — Si on met en jeu une trop grande quantité de métal, on s'aperçoit qu'il n'est transformé en carbure qu'en surface : de l'eau tombant goutte à goutte dans la nacelle attaque d'abord le carbure de façon assez régulière, avec dégagement d'acétylène à odeur alliacée; puis le sodium entre en réaction avec violence et l'hydrogène produit s'enflamme.

Troisième série d'expériences.

Recherche de l'acétylène dans le mélange gazeux obtenu.

Nous nous proposons maintenant d'étudier succinctement la production de l'acétylène au cours de l'action du méthane sur le sodium. Au cours de nos divers essais, nous avons constaté que l'acétylène apparaissait à des températures assez variables, selon les conditions de l'expérience,

mais toujours supérieures ou égales à 620°. La quantité produite est aussi très variable et dépend de nombreux facteurs; on peut l'apprécier approximativement, d'après la rapidité avec laquelle apparaît le précipité obtenu avec le chlorure cuivreux ammoniacal; on constate alors qu'elle croît avec la température.

Les gaz formés sont recueillis pendant une expérience, et on y dose le pourcentage d'acétylène. Ils sont reçus dans un gazomètre; celui-ci (fig. 3) est constitué par une éprouvette graduée de 500 cm³ renversée sur une cuve à eau salée (nous

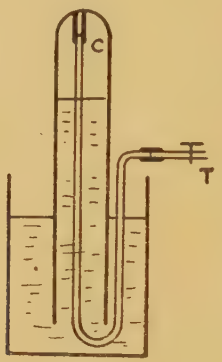

Fig. 3.

employons l'eau salée parce que l'acétylène y est moins soluble que dans l'eau pure). On remplit l'éprouvette d'eau salée en mettant le tube à robinet T en communication avec une trompe à eau; l'autre extrémité du tube comporte un petit raccord en caoutchouc C, qui permet de mieux purger l'appareil de toute trace d'air; lorsque ce dernier est chassé, on ferme le robinet. Pour recueillir les gaz, il suffit de mettre en communication le tube à 3 voies H (fig. 1) avec le tube T (fig. 3) et d'ouvrir le robinet.

Voici maintenant quelques détails sur un de nos essais. On opère sur 2 à 3 grammes de sodium avec un débit gazeux d'environ 14 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	0	Mise en marche du four.
13′	570°	»	Des fumées blanches se produisent depuis un certain temps et un dépôt blanc d'abord, gris ensuite, est apparu à la sortie du tube à réaction, dans le tube A et le ballon B.
17′	695°	»	*L'acétylène apparaît dans les gaz.*
19′	735°	5	
20′	750°	0	On prélève 500 cm³ du mélange gazeux sortant du tube à réaction.
21′	775°	∞	La prise d'essai est terminée. Arrêt du four.

Il y a un important dépôt, gris dans le tube A et le ballon B, blanc dans le tube à 3 voies H, qui leur fait suite. On identifie le carbure de sodium dans le tube A et le ballon B; le tube H contient seulement de l'hydrure (ce dernier colore en rose quelques gouttes d'eau contenant de la phénol-phtaléine par suite de la formation de soude). Etant donné la température atteinte (775°), la nacelle est vide et le tube à réaction contient du sodium dans ses parties moins chaudes.

On dose l'acétylène contenu dans la prise d'essai par absorption dans la burette de Bunte, selon la méthode décrite par Treadwell [11]. Comme réactif absorbant on utilise la solution alcaline d'iodomercurate de potassium préconisée par Lebeau et Damiens [12] que l'on prépare en mélangeant 10 cm³ d'une lessive de potasse caustique à 30 p. 100 et 10 cm³ d'une solution aqueuse d'iodomercurate de potassium dont voici la formule :

Iodure de potassium	30 g.
Iodure mercurique	25 g.
Eau distillée	100 cm³.

Nous avons trouvé que notre prise d'essai contenait en volume 8 p. 1.000 d'acétylène.

Une autre expérience de réduction effectuée avec un débit gazeux moitié moindre, soit 7 litres par heure, à la même température, nous a conduit à un mélange gazeux contenant encore 8 p. 1.000 d'acétylène. Mais il est difficile d'en tirer

des conclusions, car ce nombre très petit est entaché d'une grande erreur relative, étant donné la méthode de dosage utilisée.

Il résulte de ces divers essais que la quantité d'acétylène formé n'est pas négligeable et atteint presque 1 p. 100 lorsque la température s'élève jusqu'à 750-775°. Le reste est constitué en grande partie par du méthane.

Avant de conclure cette étude de l'action du méthane sur le sodium, nous montrerons l'influence que peut avoir sur la marche de l'expérience la façon dont on nettoie les tubes à réactions.

Influence catalytique du lavage des tubes à réaction.

Lorsqu'on fait un essai avec un tube à réaction neuf, on voit, à partir de 460°, le verre noircir dans la région où se trouve la nacelle; il se forme sans doute du carbone; d'ailleurs on retrouve parfois un dépôt de carbone dans la nacelle. Si après refroidissement on lave à l'eau et même aux acides chlorhydrique ou nitrique le tube à réaction, on constate qu'il reste brun dans sa partie la plus chauffée : le sodium qui se volatilise en plus ou moins grande quantité a attaqué le verre.

La température à laquelle apparaît l'hydrure de sodium varie selon que le tube à réaction est neuf ou usagé; dans ce cas, il n'est pas indifférent que le lavage soit effectué à l'eau ou à l'acide. En ce qui concerne la formation du carbure de sodium, nous n'avons pas observé d'influences de ce genre. Il en est tout autrement pour l'acétylène.

Nous avons constaté que ce dernier est produit en quantité maxima lorsque nous utilisons un tube à réaction ayant servi plusieurs fois et lavé seulement à l'eau entre chaque essai (les tubes sont naturellement séchés avant l'emploi).

Lorsque le tube est neuf, l'acétylène n'apparaît qu'à 680° (le verre est alors devenu complètement noir dans la partie la plus chauffée); au cours d'un essai à une température os-

cillant entre 620° et 650° pendant 34 minutes, il ne s'en est pas formé du tout.

Lorsque le tube est lavé à l'acide nitrique dilué, qu'il y séjourne même quelques heures avant d'être rincé à l'eau, la marche de l'opération de réduction est un peu modifiée, comme nous allons le voir.

On met 1 à 2 grammes de sodium dans la nacelle et on fait passer le méthane à la vitesse de 4 litres par heure environ.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	0	Mise en marche du four.
10′	515°	»	Des fumées blanches apparaissent et un dépôt blanc se forme à la sortie du tube à réaction dans le tube A et le ballon B.
15′	705°	»	Le dépôt blanc devient gris, ce qui est normal, étant donné la température, mais remarquons que les gaz ne contiennent pas encore d'acétylène, bien qu'on ait dépassé 620°.
17′	755°	10	Le dépôt devient presque noir, ce qui est un fait nouveau.
19′	775°	12	*On voit apparaître des poussières noires de carbone vraisemblablement, dans tout l'appareil,* jusque dans le tube à chlorure cuivreux ammoniacal où barbotent les gaz.
22′	780°	14	
24′	775°	»	*A ce moment, l'acétylène fait son apparition.*
35′	770°	»	La quantité d'acétylène produite est assez importante (du même ordre de grandeur qu'au cours des autres essais). De plus, le dépôt redevient gris : c'est le carbure de sodium qui se dépose; *les poussières noires ont disparu.*
49′	780°	∞	Il se forme toujours de l'acétylène, mais moins. Arrêt du four.

Ce qui est remarquable dans cet essai, c'est la production de poussières de carbone, avant la formation de l'acétylène; à ce moment, elles disparaissent.

Ainsi l'influence catalytique de la surface intérieure du tube à réaction n'est pas négligeable.

Conclusion. — Le méthane CH_4 réagit sur le sodium Na avec production d'hydrure de sodium NaH à une température

au moins égale à 430°; lorsque celle-ci dépasse 650°, il se forme du carbure de sodium C_2Na_2 ou C_2HNa. Ce carbure est volatil au-dessus de 675°.

Il y a en outre, à partir de 620°, production d'acétylène dont le pourcentage par rapport aux gaz sortant de l'appareil peut atteindre près de 1 p. 100 à 775°. Cette réaction est d'ailleurs influencée par la nature de la surface intérieure du tube à réduction; on obtient les meilleurs rendements en prenant un tube de verre ayant déjà été utilisé plusieurs fois, lavé simplement à l'eau après chaque expérience.

CUIVRE

Oxyde cuivrique CuO.

L'oxyde cuivrique est facilement réductible par l'hydrogène, et la réaction commence à température d'autant plus basse que l'oxyde a été calciné moins fortement [13]. W. Jougha [14] indique 180° comme température à laquelle commence la réduction. De plus, on aboutit directement au cuivre, sans passage intermédiaire par le stade oxyde cuivreux Cu_2O.

Etudions ce qui se passe lorsqu'on remplace l'hydrogène par le méthane.

Première série d'expériences.

On met dans une nacelle en porcelaine 1 gramme d'oxyde cuivrique pur en poudre, préalablement séché pendant quelques minutes à 160°, au four électrique, puis refroidi au dessiccateur à acide sulfurique. On utilise un tube de quartz dans lequel le méthane passe à la vitesse d'environ 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
9′	500°	43	On voit apparaître un louche faible dans l'eau de baryte où barbotent les gaz sortant de l'appareil : *ceux-ci contiennent des traces d'anhydride carbonique.*
10′	522°	38	Il se forme davantage d'anhydride carbonique.
11′	522°	20	
13′	530°	10	On chauffe davantage.
15′	580°	43	*De la vapeur d'eau se condense dans le tube A* (il y en a très peu). Toujours des traces d'anhydride carbonique.
18′	590°	10	
22′	660°	35	*Le dégagement de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique devient important.*
29′	635°	33	
38′	630°	30	Traces d'anhydride carbonique. *La réduction est à peu près terminée.*
61′	630°	∞	Arrêt du four.

Après refroidissement dans le courant de méthane, on examine la nacelle : elle contient une masse rouge très friable, sorte de poudre agglomérée. Cette substance est inattaquée par l'eau bouillante. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, en donnant une solution incolore. Traitée par l'acide nitrique dilué à froid, elle se dissout avec dégagement de vapeurs nitreuses : cette réaction nous montre que la nacelle contient du cuivre métallique.

Cet essai et d'autres non relatés ici semblent nous indiquer que l'oxyde cuivrique CuO est réduit par le méthane avec formation de cuivre, d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau. Cette réaction est d'ailleurs bien connue : l'oxyde cuivrique est utilisé pour le dosage du carbone et de l'hydrogène dans les matières organiques dont le méthane fait naturellement partie.

En réalité, la réduction n'a pas lieu d'une façon aussi simple. Si on examine de plus près la substance obtenue à la suite de l'expérience précédente, on constate qu'elle a une couleur rouge brique qui n'est pas tout à fait celle du cuivre obtenu par réduction de l'oxyde cuivrique par l'hydrogène. Cette particularité nous a fait penser à la présence possible d'oxyde cuivreux Cu_2O. Il est assez difficile de caractériser

cet oxyde en présence de cuivre métallique. Néanmoins, on sait que l'oxyde cuivreux réduit le permanganate de potassium et le perchlorure de fer [15], et ces réactions n'ont pas lieu avec le cuivre et l'oxyde cuivrique.

Si alors on traite notre substance, préalablement pulvérisée, par une solution de permanganate de potassium, on constate que celle-ci est décolorée à l'ébullition; dans les mêmes conditions, le perchlorure de fer en solution se transforme en chlorure ferreux, qui ne donne plus de précipité bleu de Prusse avec le ferrocyanure de potassium.

Il en résulte que la réduction de l'oxyde cuivrique par le méthane, à 630-660°, aboutit à un mélange d'oxyde cuivreux et de cuivre métallique. On pourrait penser que la réduction est incomplète, faute d'avoir laissé passer le méthane un temps suffisant; il n'en est rien : au cours de divers essais, nous avons fait passer le méthane pendant plusieurs heures sur l'oxyde de cuivre à des températures voisines de 630°-660°; on obtient toujours un mélange d'oxyde cuivreux et de cuivre.

Nous étudierons maintenant de façon aussi précise que possible comment s'opère la réduction de l'oxyde cuivrique par le méthane et la nature des produits obtenus à diverses températures.

On met dans la nacelle 6,511 g. d'oxyde cuivrique anhydre[1] pur et on fait passer le méthane dans le tube de quartz à la vitesse de 7 litres par heure environ.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	1	Mise en marche du four.
5′	415°	»	*Des traces d'anhydride carbonique apparaissent.*
6′	510°	»	On observe davantage d'anhydride carbonique.
7′	545°	42	*De la vapeur d'eau se condense dans le tube A;* l'anhydride carbonique se forme en petite quantité.

(1) L'absence d'eau dans le produit employé a été vérifiée au préalable : l'oxyde cuivrique porté pendant 20 minutes à 125°-175°, en atmosphère de méthane, ne perd pas de poids.

Temps	Température	Résistance	Observations
9′	375°	»	
19′	545°	36	La production de vapeur d'eau a cessé, mais il apparaît toujours de l'anhydride carbonique.
27′	545°	∞	Bien qu'il y ait toujours dégagement d'anhydride carbonique, on cesse le chauffage pour pouvoir observer, après refroidissement, le contenu de la nacelle.
2 h 29′	50°	»	On sort la nacelle du tube de quartz (où n'a pas cessé le courant de méthane, depuis le début de l'expérience). La nacelle contient une poudre noire, il y a donc toujours de l'oxyde cuivrique. On remet le tout dans le four et on chauffe de nouveau pour poursuivre la réduction.
2 h 32′	50°	1	
2 h 40′	610°	35	*L'anhydride carbonique apparaît, ainsi que des traces de vapeur d'eau.*
42′	630°	»	
44′	625°	»	*On observe que la quantité d'eau formée est assez importante.*
3 h 00′	605°	28	Il y a toujours production d'anhydride carbonique.
47′	630°	31	Il y a toujours production d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau (1).
4 h 05′	620°	»	Il ne se forme plus de vapeur d'eau, mais il y a toujours de l'anhydride carbonique.
4 h 19′	615°	∞	On n'observe plus que des traces d'anhydride carbonique. On arrête alors le chauffage et on laisse refroidir en atmosphère de méthane.

Après refroidissement, on constate que la nacelle contient une masse rouge; soit A l'oxyde obtenu : son poids est de :

5,458 g.

Cet oxyde A, pulvérisé, réduit facilement le permanganate de potassium et le perchlorure de fer. Nous allons calculer son poids moléculaire, ou tout au moins un multiple ou sous-multiple de celui-ci.

---

(1) Pour voir s'il se forme toujours de l'eau, nous opérons ainsi : nous chauffons le tube A avec un brûleur pour faire évaporer l'eau qui y est condensée; lorsque celle-ci a disparu, nous refroidissons le tube extérieurement avec de l'eau froide; à ce moment, si les gaz contiennent encore de la vapeur d'eau, cette dernière se condense dans le tube A.

Théoriquement, on peut dire que, par réductions successives:

79 g. 5 de CuO (1 molécule) → 71 g. 5 de Cu_2O (1/2 molécule) → 63 g. 5 de Cu (1 atome).

Au cours de l'expérience qui vient d'être décrite, nous avons utilisé un nombre n de molécules d'oxyde cuivrique égal à 6,511 : 79,5 = 0,0819.

Soit CuO_α la formule de l'oxyde A, α étant un nombre fractionnaire, et soit M_A son poids moléculaire. On peut dire que, par réduction :

1 mol. CuO → 1 mol. CuO_α,
et 0,0819 mol. CuO → 0,0819 mol. CuO_α,
comme 6 g. 511 CuO → 5 g. 458 CuO_α.

On en déduit que :

$$M_A = \frac{5,458}{0,0819} = 66,64.$$

Ce nombre est intermédiaire entre la moitié du poids moléculaire de l'oxyde cuivreux Cu_2O et le poids atomique du cuivre; il s'ensuit que la substance A contient un mélange de cuivre et d'oxyde cuivreux.

Poursuivons maintenant la réduction par le méthane d'un poids connu de l'oxyde A. Sans entrer dans les détails, on constate une nouvelle formation de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique à 645°; l'opération dure 18 minutes à 625°-675°; on obtient alors un oxyde, que nous appellerons B, d'un rouge un peu différent de celui de l'oxyde A. Cet oxyde B réduit encore le permanganate de potassium. Si on calcule son poids moléculaire M_B de la même façon que celui de l'oxyde A, on trouve :

$$M_B = 66,24.$$

La substance B contient donc encore de l'oxyde cuivreux mélangé au cuivre.

Continuons la réduction par le méthane : à 730°, on ob-

serve une nouvelle formation de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique; la réaction est terminée en 20 minutes à 705°-730°. La substance obtenue, toujours rouge, que nous appellerons C, réduit difficilement le permanganate; son poids moléculaire M_C est :

$$M_C = 65,7.$$

Cette substance C est encore réduite par le méthane vers 755°-800°, mais il ne se forme alors que des traces de vapeur d'eau et peu d'anhydride carbonique. On obtient une masse rouge, qui, pulvérisée, réduit très facilement le permanganate; mais si on regarde la poudre de plus près, on y voit de petits grains noirs de carbone amorphe, et c'est ce carbone qui réduit le permanganate. La présence de cette impureté nous empêche de déduire de la pesée de la substance D obtenue son poids moléculaire M_D. Mais on peut se rendre compte que M_D est inférieur à M_C et très voisin de ce dernier, étant donné la faible quantité de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique formés au cours de la réduction de l'oxyde C. D'autre part, le fait que l'oxyde C réduit très difficilement le permanganate montre qu'il ne doit contenir que très peu d'oxyde cuivreux. La substance D ne doit plus en contenir du tout : d'ailleurs, elle n'est pas réduite par le méthane à des températures supérieures à 800°. Alors, comment expliquer que la substance D a un poids moléculaire à peine inférieur à 65,7, alors que, si elle était constituée par du cuivre pur, il devrait être de 63,5, poids atomique du métal ?

Nous avons pensé que l'oxyde cuivrique employé n'était pas pur; comme cet oxyde provient du grillage du cuivre, il est possible que le métal n'ait pas été entièrement oxydé à ce moment; notre oxyde contiendrait alors une certaine proportion de cuivre (1). On peut s'en rendre compte quantitativement en le réduisant par l'hydrogène pur.

Avant de passer à cette étude, nous indiquerons le résultat

(1) Signalons qu'il ne contient pas d'oxyde cuivreux : en effet, il ne réduit pas le permanganate.

d'une autre expérience de réduction de l'oxyde cuivrique par le méthane, où nous avons maintenu la température aux environs de 545° à partir du moment où apparaît la vapeur d'eau pour la première fois (voir p. 32). La réduction complète dure 4 heures à 545°-595°; on obtient une substance A_1, de couleur rouge, décolorant très facilement le permanganate. Elle possède aussi les propriétés du cuivre, car elle décompose l'acide nitrique avec dégagement de vapeurs nitreuses. Son poids moléculaire, calculé à la façon habituelle, est :

$$M_{A_1} = 67.$$

La substance A_1 est encore constituée par un mélange d'oxyde cuivreux et de cuivre métallique.

Revenons à la réduction de notre oxyde de cuivre par l'hydrogène. Au cours d'un premier essai, nous avons fait agir l'hydrogène sur l'oxyde cuivrique pendant 2 heures à une température variant entre 550° et 610°. Nous avons obtenu une substance rouge qui, pulvérisée, décolorait le permanganate de potassium; nous en avons conclu qu'elle contenait de l'oxyde cuivreux et que par conséquent la réduction n'était pas terminée. Signalons en passant que la littérature ne mentionne pas le passage par le stade oxyde cuivreux lors de la réduction de l'oxyde cuivrique par l'hydrogène.

Pour obtenir une réduction complète, nous avons fait agir l'hydrogène à température plus élevée (685°-740°); dans ces conditions, l'opération est terminée en 1 h. 12. La substance obtenue, rouge, difficile à pulvériser, ne réduit pas le permanganate. On a alors affaire à du cuivre réduit. On constate que 6 g. 431 de notre oxyde de cuivre fournit 5 g. 319 de cuivre réduit.

Effectuons le même calcul que précédemment :

Nombre de molécules de CuO utilisées : $\frac{6,431}{79,5} = 0,0809.$

Poids moléculaire de la substance obtenue :

$$\frac{5,319}{0,0809} = 65,75.$$

Or, on devrait trouver 63,5, puisque cette substance est du cuivre, de poids atomique 63,5. Il en résulte donc que l'oxyde cuivrique employé n'est pas pur. Il contient du cuivre non oxydé.

Si on compare le poids moléculaire que nous venons de calculer (65,75) à celui de la substance C (voir p. 35), on constate qu'ils sont identiques, aux erreurs d'expériences près, puisque $M_C = 65,7$. Il en résulte que cette substance C est presque entièrement composée de cuivre métallique : elle réduit difficilement le permanganate, et la nouvelle réduction que l'on peut observer sous l'action du méthane à 755°-800° est insignifiante. Quant à la substance D, elle est composée de cuivre réduit, mélangé à des traces de carbone.

Ainsi la réduction de l'oxyde cuivrique par le méthane s'opère par palier; elle débute vers 415°, elle est alors extrêmement lente; vers 545°-595°, on obtient un mélange d'oxyde cuivreux et de cuivre métallique. Au fur et à mesure que la température s'élève, la proportion d'oxyde cuivreux diminue. Vers 705°-730°, elle devient pratiquement nulle. A 755°-780° la réduction est terminée et on obtient alors du cuivre réduit, souillé par des traces de carbone.

Il est intéressant de savoir si les substances que nous avons appelées, A, A_1, B, ont des compositions moléculaires telles qu'il y ait un rapport simple entre le nombre de molécules d'oxyde cuivreux et le nombre d'atomes de cuivre. Nous ferons le calcul pour deux d'entre elles : A et A_1.

Il faut d'abord calculer le pourcentage de cuivre métallique contenu dans l'oxyde de cuivre impur utilisé. Nous avons réduit 6 g. 431 de ce dernier par l'hydrogène et obtenu 5 g. 319 de cuivre.

6 g. 431 d'oxyde impur contiennent x grammes de Cu métallique et y grammes de CuO pur :

$$x + y = 6,431.$$

Soit z grammes la quantité de cuivre provenant de la réduction des y grammes de CuO pur; on peut dire que, dans

5 g. 319 de cuivre obtenu après réduction par l'hydrogène, il y a x grammes de cuivre déjà contenu dans l'oxyde impur, plus ces z grammes.

$$x + y = 5{,}319.$$

Il est facile de connaître z, sachant que 79 g. 5 de CuO donnent 63 g. 5 de Cu par réduction :

$$z = \frac{63{,}5}{79{,}5} \cdot y.$$

Il ne reste plus qu'à résoudre le système de deux équations à deux inconnues :

$$x + y = 6{,}431$$
$$x + \frac{63{,}5}{79{,}5} \cdot y = 5{,}319,$$

d'où l'on tire :

$$\begin{cases} y = 5{,}525. \\ x = 0 \text{ g. } 906 \end{cases}$$

L'oxyde cuivrique contient donc $\frac{0{,}906 \times 100}{6{,}431} = 14{,}1$ p. 100 de cuivre métallique.

Nous pouvons maintenant calculer le poids moléculaire de l'oxyde A. Nous avions utilisé 6 g. 511 d'oxyde cuivrique impur, contenant d'après ce qui précède 5 g. 593 d'oxyde pur et 0 g. 918 de cuivre. Des 5 g. 458 d'oxyde A obtenu, il faut défalquer ces 0 g. 918 de cuivre. Il en résulte que, par réduction de 5 g. 593 d'oxyde cuivrique nous avons obtenu 4 g. 540 d'oxyde A. Un calcul analogue à celui indiqué p. 34 nous donnera le véritable poids moléculaire M'_A de l'oxyde A, soit :

$$M'_A = 64{,}53.$$

Calculons le pourcentage d'oxyde cuivreux contenu dans l'oxyde A, auquel nous avions donné la formule CuO_a (voir p. 34).

On peut écrire :

$$CuO_a = a\,Cu + b\,Cu_2O.$$

On en déduit :

$$\begin{cases} 1 = a + 2b & \text{pour Cu;} \\ a = b & \text{pour O.} \end{cases}$$

D'autre part,

$$CuO_a = 64 \text{ g. } 53 = 1 \times 63{,}5 + a \times 16.$$

De ces 3 équations, on tire :

$$\begin{cases} a = 0{,}871; \\ b = 0{,}0645. \end{cases}$$

Il s'ensuit que 64 g. 53 d'oxyde A contiennent $0{,}0645 \times 143 = 9$ g. 23 d'oxyde cuivreux ou encore l'oxyde A contient 14,29 p. 100 de cet oxyde.

Cette proportion est faible, mais non négligeable. Un calcul simple nous montrerait que dans l'oxyde A il y a 2 molécules de Cu_2O pour 27 atomes de Cu. Le rapport de ces deux nombres n'est pas simple. On peut en conclure, ce qui était prévisible, qu'on a affaire, non à une combinaison définie, mais à un mélange.

A l'aide de raisonnements analogues nous avons déterminé le poids moléculaire de l'oxyde A_1 obtenu par réduction de l'oxyde cuivrique à température plus basse (545°-595°) que pour l'oxyde A (610°-630°); nous l'avons trouvé égal à 65 (il correspond alors à la formule CuO_{a_1}). Cet oxyde A_1 contient 20 p. 100 d'oxyde cuivreux et à 1 molécule de Cu_2O correspondrait 8,67 atomes de Cu. Il semble bien que là aussi on ait affaire à un mélange.

Pour nous résumer nous dirons que l'oxyde cuivrique est réduit par le méthane pratiquement à partir de 545°; on obtient alors des mélanges de cuivre et d'oxyde cuivreux, la proportion, relativement faible, de ce dernier corps diminuant avec la température et s'annulant lorsque celle-ci atteint 730°.

Deuxième série d'expériences.

Nous opérons à des températures supérieures à 800°; à ce moment le méthane est en contact, non plus avec l'oxyde, mais avec le cuivre réduit.

On prend environ 3 grammes d'oxyde cuivrique pulvérisé. Le débit gazeux est de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	0	Mise en marche du four.
10′	465°	»	L'anhydride carbonique apparaît et il se condense un peu d'eau dans le tube A.
12′	570°	»	Il se condense beaucoup plus d'eau.
16′	695°	14	Avant de faire croître la température, on attend que l'oxyde soit entièrement réduit.
36′	730°	0	Traces d'anhydride carbonique. La réduction étant à peu près terminée, on chauffe aussi fortement que possible.
40′	795°	»	*Des traces d'acétylène apparaissent.*
43′	855°	»	L'appareil se remplit de vapeurs blanches; *il y a davantage d'acétylène.*
45′	880°	»	Les vapeurs jaunissent. Toujours présence d'acétylène.
49′	940°	»	Les gaz peuvent contenir 1 à 5 p. 1.000 d'acétylène.
53′	950°	»	*Il se dépose des goudrons au début du tube A.*
58′	975°	»	Toujours présence d'acétylène. Des cristaux blancs, brillants, de naphtaline apparaissent dans le tube A et le tube lui faisant suite. Les vapeurs dégagées sont très jaunes.
1 h 23′	980°	∞	Il se forme moins d'acétylène. Arrêt du four.

Comme toujours on laisse refroidir l'appareil dans un courant de méthane. Ensuite on examine la nacelle; elle est recouverte d'un peu de carbone et elle contient une substance gris foncé, difficile à pulvériser; on observe alors des reflets rouges dans la masse. La poudre obtenue est traitée par l'eau bouillante dans un petit tube à essai muni d'un tube à dégagement se rendant sur la cuve à eau : on recueille dans une très petite éprouvette environ 2 cm³ d'un gaz incolore et inodore. Enflammé, ce gaz brûle sans explosion avec production d'anhydride carbonique reconnaissable au trou-

ble qu'il donne avec quelques gouttes d'eau de baryte que l'on fait couler le long des parois de l'éprouvette. Cette réaction nous permet de dire que le gaz contient un hydrocarbure. D'autres essais nous ont montré que ce gaz n'était pas absorbé par l'eau de brome et qu'il ne donnait aucun précipité avec le chlorure cuivreux ammoniacal; il ne contiendrait donc que des hydrocarbures saturés. La faible quantité de gaz obtenu (2 cm^3 par action de l'eau sur 3 g. environ de substance) ne nous permet pas d'en faire une analyse plus détaillée.

On aurait pu penser que ce gaz était du méthane absorbé par le cuivre pendant le passage du méthane sur le métal chauffé à 980°; en effet, dans ces conditions, le cuivre peut absorber des gaz, en particulier de l'hydrogène [16]. Il n'en est rien, car la substance obtenue, chauffée fortement, ne laisse dégager aucun gaz.

Il résulte de ces diverses constatations que, sous l'action du méthane à 980°, une partie du cuivre réduit s'est transformée en un carbure de cuivre décomposable par l'eau bouillante avec production d'hydrocarbures saturés. Le fait que l'on n'obtient qu'une quantité très faible de ces derniers montre que la transformation n'a été que très superficielle.

La carburation du cuivre n'est pas poussée davantage si on fait agir le méthane pendant 2 heures au lieu de 30 minutes et si on élève la température vers 1.050°. On a pu constater que cette formation de carbure de cuivre débute vers 735° : il s'en produit alors excessivement peu.

La substance formée au cours d'un essai analogue à celui décrit plus haut (voir p. 40) est encore décomposable (après pulvérisation) par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant : on obtient alors davantage de gaz (2 à 3 fois plus); ce gaz brûle, mais avec explosion : il est alors possible qu'il contienne de l'hydrogène provenant de l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur le cuivre; comme précédemment, on décèle dans ce gaz des hydrocarbures, et ceux-ci sont saturés.

Cette action de l'acide chlorhydrique confirme notre hypothèse de la formation d'un carbure de cuivre lors du passage du méthane sur le métal porté à une température de l'ordre de 1.000°. Cette réaction est intéressante car la littérature ne signale pas l'existence de carbures de cuivre, à part les acétylures de cuivre obtenus très différemment et jouissant d'autres propriétés.

Pour en finir avec cette deuxième série d'expériences, notons que la plus grande partie du méthane se décompose sous l'influence du cuivre réduit avec production d'acétylène apparaissant à 795°, de carbone, de goudrons (à partir de 950°) et de naphtaline.

Une dernière expérience a été effectuée en faisant croître la température du four aussi rapidement que possible depuis la température ambiante jusqu'à plus de 1.000° : ainsi l'oxyde cuivrique, dont la réduction n'est pas instantanée, se trouve porté à plus de 800°. Cet essai ne nous a rien appris de nouveau.

Conclusion. — L'oxyde cuivrique est réduit par le méthane en cuivre avec formation de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique. La réaction débute à 455°; elle est alors très lente; à des températures inférieures à 730°, elle est incomplète, et on obtient des mélanges de cuivre et d'oxyde cuivreux, la proportion de ce dernier diminuant quand la température s'élève et s'annulant à 730°. Si on se rapporte au résultat final, le méthane se comporte comme l'hydrogène (à la formation d'anhydride carbonique près naturellement), mais à température nettement plus élevée.

Au-dessus de 830°, la plus grande partie du méthane est décomposée en acétylène, carbone, naphtaline, goudrons. Mais, et c'est là le fait intéressant, une petite partie réagit sur le cuivre réduit avec production d'une faible quantité d'un carbure de cuivre, qui, sous l'action de l'eau bouillante, peut donner des hydrocarbures saturés.

CHAPITRE III

GROUPE II

MAGNESIUM

Magnésie MgO.

La magnésie calcinée n'est pas réductible par l'hydrogène; nous verrons qu'il en est de même lorsqu'on remplace ce dernier par le méthane.

On met 50 centigrammes de magnésie MgO dans une nacelle en porcelaine; on la porte pendant quelques minutes dans la flamme d'un bec bunsen pour qu'elle soit bien calcinée et la laisse refroidir au dessiccateur à acide sulfurique. Sur ce produit exempt de vapeur d'eau, on fait passer un courant de méthane d'une vitesse de 7 litres par heure dans un tube de quartz.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	0	Mise en marche du four.
11′	560°	»	Il apparaît des traces d'anhydride carbonique (mais la magnésie retient par occlusion de l'anhydride carbonique, se dégageant par chauffage [17]).
18′	830°	»	Il n'y a plus d'anhydride carbonique.
21′	930°	»	*De l'acétylène se forme en petite quantité.* On voit en même temps l'appareil se remplir de vapeurs jaunes. De petits cristaux blancs apparaissent dans le tube A.
24′	1.005°	7	Les gaz contiennent moins de 1 p. 1.000 d'acétylène. Les vapeurs brunissent.
25′	1.005°	∞	Il y a un peu de goudron brun au début du tube A. Celui-ci est rempli de cristaux blancs, ainsi que le tube lui faisant suite. Arrêt du four.

On laisse refroidir à la manière habituelle. Ensuite, on examine la nacelle; elle est recouverte de carbone sur toutes ses faces. Elle contient des grains noirs plus ou moins pul-

vérisés, inodores, inattaquables par l'eau bouillante. Cette substance ne se dissout pas rapidement dans l'acide chlorhydrique concentré comme le ferait la magnésie; la dissolution s'effectue très lentement en laissant un abondant résidu noir de carbone. Les grains coupés en deux montrent une tranche noire; ceci semble indiquer qu'il n'y a pas simplement dépôt de carbone sur l'oxyde, mais combinaison de ces deux corps. Par calcination, on retrouve la magnésie, blanche.

Conclusion. — La magnésie n'est pas réductible par le méthane, mais ce dernier se décompose à son contact, et il semble se former une combinaison noire, à partir de 785°, comme nous l'a montré un autre essai. De plus, il y a production d'acétylène et de carbone au-dessus de 780°, de naphtaline et de goudrons à des températures plus élevées.

Magnésium.

On fait agir le méthane (débit : 7 litres par heure environ) sur 1 gramme de magnésium en poudre fine, contenu dans une nacelle en fer placée dans un tube de quartz. On n'emploie pas une nacelle en porcelaine, car la silice est attaquable par le magnésium.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	0	Mise en marche du four.
10′	570°	35	Il se forme des vapeurs blanches en faible quantité, ne contenant pas d'acétylène.
17′	595°	»	
21′	590°	»	Il y a un très faible dépôt blanc dans le tube A.
40′	580°	∞	Arrêt du four.

Après refroidissement, on observe la nacelle; elle contient une substance partagée en deux couches : la couche supérieure est noire, l'autre est grise. Le tout a une odeur alliacée désagréable. Si on traite la partie noire par l'eau bouillante, on obtient un gaz présentant cette même odeur alliacée; ce gaz brûle avec explosion en donnant de l'anhy-

dride carbonique (la flamme est éclairante, jaune); d'autre part, il est en partie absorbable par l'eau de brome, et il précipite en brun rouge par le chlorure cuivreux ammoniacal (remarquons que le précipité a une couleur différente de celle obtenue dans les mêmes conditions avec l'acétylène). La couche inférieure grise réagit sur l'eau de la même façon, mais le dégagement gazeux est plus faible.

Ces diverses réactions nous indiquent que la nacelle contient un carbure de magnésium décomposable par l'eau avec production d'hydrocarbures non saturés, acétyléniques. Il semble bien que le magnésium ne s'est qu'en partie combiné au carbone. Nous essaierons donc de faire passer le méthane pendant un temps plus considérable sur le métal; de plus, nous pèserons la nacelle avant et après l'essai et nous en déduirons la quantité de carbone fixé.

Dans ces conditions, on constate que, pour une durée de passage de 2 heures vers 600°, le magnésium fixe une quantité de carbone égale à 10 p. 100 de son poids; de plus, il réagit violemment sur l'eau froide, avec dégagement de chaleur; néanmoins, on obtient alors peu de gaz, et il faut chauffer pour en obtenir quelques centimètres cubes.

Ce gaz, recueilli sur l'eau salée pour éviter une trop grande solubilité dans l'eau pure, est en grande partie absorbable par l'eau de brome à froid; il est aussi absorbé, et, fait remarquable, dans la même proportion, par une solution potassique d'iodomercurate de potassium, réactif des hydrocarbures acétyléniques (voir, p. 27); après l'une quelconque de ces deux absorptions, il reste un gaz brûlant avec explosion sans formation d'anhydride carbonique : c'est de l'hydrogène résultant de l'action de l'eau bouillante sur le magnésium inattaqué par le méthane.

Ce gaz absorbé par l'eau de brome, par l'iodomercurate de potassium, avec lequel il donne un précipité jaune, a les propriétés des hydrocarbures acétyléniques, mais ce n'est pas de l'acétylène, car ce dernier n'est pas absorbable par l'eau de brome à froid.

De ces divers essais, on peut conclure que la nacelle contient, en faible proportion, un carbure de magnésium décomposable par l'eau en hydrocarbure acétylénique. L'existence d'un carbure de magnésium a été entrevue par divers auteurs [18]; il a été en particulier obtenu par union directe des deux constituants, celle-ci n'étant d'ailleurs que superficielle; ce carbure décompose l'eau en donnant de l'acétylène; de ce fait, il diffère légèrement de celui que nous avons préparé.

Si maintenant on fait passer le méthane sur le magnésium pendant 4 heures, vers 600°, le rendement en carbure n'est pas amélioré. Si on élève la température à 750°, on constate que les gaz sortant du tube de quartz contiennent du magnésium : en effet, ils brûlent en laissant déposer sur un verre de montre refroidi une substance blanche qui est de la magnésie (elle est soluble dans l'acide chlorhydrique dilué et la solution obtenue précipite sous l'action du phosphate de soude en milieu ammoniacal, réaction caractéristique de l'ion Mg^{++}). Ainsi une partie du magésium est volatilisé; on retrouve néanmoins dans la nacelle du carbure de magnésium, d'ailleurs mélangé à du carbone; le rendement en carbure n'est pas accru pratiquement. Si on opère vers 950°, le tube de quartz et le tube A contiennent un dépôt de carbone. De plus, au cours de la réaction, il apparaît vers 760° des traces d'un hydrocarbure acétylénique (le précipité obtenu avec le chlorure cuivreux ammoniacal rappelle celui observé plus haut avec le gaz provenant de l'attaque par l'eau du carbure de magnésium).

Conclusion. — Le méthane réagit vers 600° sur le magnésium en poudre en donnant une petite quantité d'un carbure de magnésium décomposable par l'eau avec formation d'hydrocarbure acétylénique. Il est nécessaire de faire agir le méthane pendant un temps assez long, environ 2 heures.

CALCIUM

Chaux vive CaO.

Comme la magnésie, la chaux est irréductible par l'hydrogène. Etudions ce qui se passe avec le méthane.

On opère sur 5 grammes de chaux vive en petits grains; le débit gazeux est de 11 litres par heure environ. On utilise un tube en porcelaine.

Temps	Température	Résistance	Observations.
0′	20°	0	Mise en marche du four.
8′	505°	»	
13′	820°	»	*Des traces d'acétylène apparaissent.*
20′	1.015°	»	L'appareil se remplit de vapeurs jaunes; la quantité d'acétylène formé est plus importante.
23′	1.100°	»	Les vapeurs sont devenues grises, comme si elles contenaient de la poussière de carbone. Il y a un dépôt noir au début du tube A. Celui-ci et le tube lui faisant suite sont remplis de paillettes blanches de naphtaline, qui noircissent petit à petit.
27′	1.100°	∞	Arrêt du four.

Après refroidissement, on constate que les grains de chaux vive sont devenus noirs et se trouvent mélangés à une poudre noire qui présente les caractères du carbone. Ils ne donnent aucune réaction avec l'eau bouillante ou l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on les coupe, ils montrent une tranche noire, ce qui exclut l'idée d'un simple dépôt de carbone; nous arrivons aux mêmes conclusions que lors de l'action du méthane sur la magnésie; il semble qu'il se soit formé une combinaison.

D'autres essais nous ont montré la formation de cette combinaison hypothétique dès la température de 850° environ. A ce moment, la nacelle ne contient presque pas de carbone libre.

Comme réactions secondaires, nous voyons la production d'acétylène à partir de 820°, de carbone, de goudrons et de naphtaline à des températures plus élevées.

Conclusion. — Le méthane semble donc agir sur la chaux comme sur la magnésie en donnant une combinaison noire. Les réactions secondaires sont aussi identiques.

BARYUM

Bioxyde de baryum BaO_2.

Le bioxyde de baryum BaO_2 est réduit par l'hydrogène avec formation d'hydroxyde $Ba(OH)_2$ [19]. Si on remplace l'hydrogène par le méthane, on constate qu'il y a encore réduction.

Au cours de nos divers essais, nous faisons agir le méthane, à la vitesse de 7 litres par heure, sur quelques grammes de bioxyde de baryum pur.

Une première expérience nous a montré la production de vapeur d'eau vers 600°, non accompagnée d'anhydride carbonique; la poudre blanche de bioxyde s'était transformée en une masse grise, très dure : cette substance contient encore du bioxyde. En effet, si on la traite par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, on obtient une solution contenant de l'eau oxygénée :

$$BaO_2 + 2\,HCl \rightarrow BaCl_2 + H_2O_2.$$

Cette eau oxygénée est mise en évidence à l'aide de la réaction de l'acide perchromique bleu.

Ainsi le bioxyde de baryum s'est simplement déshydraté; effectivement, le produit utilisé n'est pas anhydre : chauffé dans une capsule recouverte d'un verre de montre, il laisse partir de l'eau qui se condense sur le verre de montre. (Nous utiliserons encore cette méthode pour reconnaître la présence d'eau dans les oxydes dont nous étudions la réduction, car ils contiennent assez souvent une petite quantité d'eau.)

On obtient des résultats différents en opérant à température plus élevée, comme le montre l'essai suivant :

Temps	Température	Résistance	OBSERVATIONS
0′	20°	7	Mise en marche du four.
3′	120°	»	Il apparaît des traces très faibles d'eau dans le tube A.
14′	645°	35	Il apparaît de nouveau des traces d'eau.
16′	655°	7	La formation de vapeur d'eau a cessé. Il n'y a pas eu production d'anhydride carbonique. Les gaz qui se dégagent ont une odeur forte, désagréable, différente de celle des goudrons.
20′	740°	»	Traces très faibles d'anhydride carbonique.
21′	770°	18	*De l'eau apparaît de nouveau dans le tube A, mais en quantité beaucoup plus importante que précédemment.*
27′	795°	»	Traces toujours très faibles d'anhydride carbonique.
44′	825°	∞	La production de vapeur d'eau a cessé depuis un certain temps. La quantité d'anhydride carbonique formé dans les 17 dernières minutes est très faible. Arrêt du four.

Après refroidissement, on constate que la nacelle contient une masse grise, très dure, recouverte d'un peu de carbone. Cette masse réagit au contact de l'eau avec dégagement de chaleur et un bruit identique à celui provoqué par un fer rouge que l'on plonge dans l'eau.

Le contenu de la nacelle se dissout en partie dans l'acide chlorhydrique dilué avec production d'un mélange gazeux dans lequel nous avons identifié l'anhydride carbonique (il trouble l'eau de baryte). La solution obtenue ne contient pas d'eau oxygénée : la réaction d'identification indiquée plus haut est négative.

Il résulte de tout cela que le bioxyde de baryum a été réduit par le méthane aux environs de 770° en oxyde BaO, qui, nous l'avons vu, réagit violemment sur l'eau; mais une grande partie de l'anhydride carbonique, formé lors de la réduction du bioxyde à partir du carbone du méthane CH_4, se combine à la baryte anhydre pour donner du carbonate de baryum CO_3Ba : en effet, à cette température de 770°, c'est encore la réaction :

$$CO_2 + BaO \rightarrow CO_3Ba,$$

qui a lieu, car la tension de dissociation du carbonate de baryum est très faible; elle ne devient sensible qu'à 1.020°, d'après Pott [20].

Il reste maintenant à étudier ce qui se passe lorsqu'on fait agir le méthane sur le bioxyde de baryum à des températures supérieures à 825°. A ce moment, ce n'est plus le bioxyde, mais un mélange d'oxyde BaO et de carbonate CO_3Ba qui entre en jeu; les résultats sont tout à fait comparables à ceux que l'on obtient lors de l'action du méthane sur la baryte anhydre; nous n'indiquerons que ceux-ci.

Baryte anhydre BaO.

La baryte n'est pas réductible par l'hydrogène, mais la littérature [21] nous apprend que le carbone et le méthane réagissent sur l'oxyde BaO à température relativement basse, 1.000°-1.200°, la température la plus favorable semblant être 1.150° : il se forme du carbure C_2Ba. Nous essaierons de retrouver ce résultat.

On opère sur 6 grammes de baryte caustique pulvérisée. Le débit gazeux est de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
24′	760°	25	*Il apparaît de l'eau*, mais pas d'anhydride carbonique.
32′	775°	»	Il ne se forme pas d'acétylène.
49′	775°	∞	La production de vapeur d'eau a cessé depuis quelques minutes. Pendant toute l'opération, il n'est apparu aucune trace d'anhydride carbonique. Arrêt du four.

Après refroidissement, on constate que la nacelle contient de la baryte anhydre s'hydratant violemment au contact de l'eau, sans aucun dégagement gazeux. La vapeur d'eau produite au cours de cette première partie de l'opération provient de ce que la baryte utilisée n'était pas rigoureusement anhydre.

On remet la nacelle et son contenu dans le tube de quartz, celui-ci dans le four, et on continue l'expérience.

Temps	Température	Résistance	OBSERVATIONS
0′	20°	7	Mise en marche du four.
31′	890°	»	*Des traces d'acétylène apparaissent.*
33′	920°	0	Le précipité d'acétylure cuivreux apparaît en 14″. Des vapeurs blanches envahissent d'appareil.
38′	1.035°	»	Le précipité d'acétylure cuivreux apparaît en 12″. Les vapeurs jaunissent. De très petits cristaux blancs de naphtaline se déposent dans le tube A.
39′	1.075°	»	De fines gouttelettes jaunes se déposent au début du tube A.
41′	1.090°	7	Le précipité d'acétylure cuivreux apparaît en 8″. Les gaz, à peine colorés, brûlent avec une flamme un peu fuligineuse. Du goudron verdâtre se dépose au début du tube A, qui contient de plus des paillettes blanches.
49′	1.085°	∞	Arrêt du four.

Après refroidissement, on constate que la nacelle contient une masse noire, bleue par endroits, très dure, granuleuse comme la baryte initiale. Sous l'action de l'eau froide, cette substance s'hydrate très lentement sans aucun dégagement gazeux; la réaction est la même à chaud. L'acide chlorhydrique au 1/2 dissout une faible partie de cette masse noire, mais aucun gaz n'apparaît.

Il ne s'est donc pas formé de carbure de baryum, contrairement aux indications de la littérature. D'autres essais, où la température atteignait 1.120° et le temps de contact un quart d'heure, ont abouti au même résultat.

La substance noire obtenue, si elle s'hydrate par l'eau, ne le fait pas aussi violemment que la baryte anhydre; elle a perdu les propriétés de celle-ci, même si on la calcine préalablement à 1.100° pour brûler le carbone qu'elle contient (à ce moment elle prend une couleur grise).

Avant d'en terminer avec cette étude, notons qu'il se forme, au cours de l'action du méthane sur la baryte anhydre, une importante quantité de carbone et de goudrons (à partir de 1.000°), qui se déposent dans le tube de quartz. De plus, de l'acétylène apparaît à partir de 890°, mais en très petite pro-

portion; celle-ci reste très inférieure à 1 p. 1.000, même à 1.100° (1).

Conclusion. — Le bioxyde de baryum BaO_2 est réduit par le méthane aux environs de 770° en baryte caustique BaO, qui réagit en partie sur l'anhydride carbonique, libéré par l'oxydation du méthane, pour donner du carbonate de baryum. Mais il ne faut pas oublier qu'à cette température de 770° le byoxyde BaO_2 se décompose de lui-même en baryte BaO avec départ d'oxygène : en effet, sa tension de dissociation à 795° est de 1 atmosphère [22] ; le méthane a surtout le rôle de capter cet oxygène. Cette réaction de réduction est assez différente de celle qui a lieu avec l'hydrogène, où l'on obtenait de la baryte hydratée $Ba(OH)_2$.

La baryte caustique BaO n'est pas réduite par le méthane, même à 1.120°, contrairement aux indications de la littérature. On observe les mêmes phénomènes que lors de l'action du méthane sur la chaux vive : production de goudrons, de carbone, d'une très faible quantité d'acétylène aux températures élevées.

ZINC

Oxyde de zinc ZnO.

La réduction de l'oxyde de zinc ZnO par l'hydrogène est difficile, il se formerait un équilibre entre l'oxyde et l'hydrogène d'une part, la vapeur d'eau et le métal d'autre part [23]. D'après Glaser [24], l'hydrogène réagit lentement à 454°.

---

(1) Indiquons comment nous apprécions approximativement la quantité d'acétylène qui peut se former. Avant chaque réduction, nous préparons le réactif nécessaire de la façon suivante : dans un tube à essai 16 × 16, une pincée de chlorure cuivreux technique est dissoute dans une quantité d'ammoniaque pure telle que la hauteur du liquide soit de 3 centimètres environ; puis nous remplissons le tube avec de l'eau, et nous agitons pour homogénéiser. Dans un tube à essai 15 × 15, nous mettons de ce réactif sur une hauteur de 3 centimètres; nous y faisons passer le mélange gazeux contenant l'acétylène et nous comptons le temps entre cet instant et le moment où le précipité rouge d'acétylure cuivreux apparaît. Nous avons constaté que, dans le cas d'un mélange contenant 1 p. 1.000 d'acétylène (le reste étant formé de méthane et d'hydrogène), le précipité apparaît en 3 secondes; pour une quantité moindre, le temps nécessaire est supérieur à 3 secondes.

Nous verrons que la réduction par le méthane est aussi très lente et débute à une température sensiblement plus élevée.

On met dans la nacelle en porcelaine 2 grammes d'oxyde de zinc pulvérisé, préalablement desséché; le méthane traverse le tube de quartz à la vitesse de 7 litres par heure environ.

Temps	Température	Résistance	OBSERVATIONS
0′	20°	0	Mise en marche du four.
9′	500°	38	De l'anhydride carbonique apparaît.
14′	540°	»	Il n'y a plus d'anhydride carbonique.
18′	675°	»	Un léger dépôt blanc se forme dans le tube A.
24′	850°	18	*Une très petite quantité d'eau apparaît dans le tube A.* On voit des fumées blanches dans tout l'appareil; *elles contiennent des traces d'acétylène.* Il se forme un dépôt gris dans la partie inférieure du tube A.
29′	860°	»	L'acétylure cuivreux apparaît en 7 secondes.
33′	850°	»	L'eau condensée dans le tube A jaunit.
39′	845°	∞	Le tube A contient quelques très petits cristaux blancs brillants. Arrêt du four.

Après refroidissement, on examine la nacelle; elle est recouverte de carbone et contient une poudre grise granuleuse ayant le même aspect que l'oxyde de zinc, à la couleur près.

Cette substance ne réagit pas avec l'eau bouillante, elle donne un très léger dégagement gazeux avec l'acide chlorhydrique dilué (présence de traces de zinc métallique). Il semble qu'on se trouve en présence d'un mélange d'oxyde de zinc non réduit et de carbone.

Le tube de quartz contient à sa sortie un dépôt gris de même nature que celui qui se trouve dans le tube A et même jusque dans le ballon B en traces; ces différents dépôts sont solubles dans l'acide chlorhydrique dilué avec dégagement d'hydrogène; ils sont formés de zinc, car les solutions obtenues précipitent en blanc par le ferrocyanure de potassium. La quantité de métal ainsi déposé par volatilisation est faible.

Le méthane réduit donc l'oxyde de zinc en métal qui dis-

rille; en même temps, il y a production de vapeur d'eau; nous n'avons pas vu apparaître d'anhydride carbonique, ce qui est normal, étant donné la température élevée (850°) de la réduction; à cette température, c'est l'oxyde de carbone qui se forme. (La petite quantité d'anhydride carbonique observée à 500° provient sans doute de traces de carbonate de zinc mélangées à l'oxyde.) La réduction est lente et le rendement en métal faible; elle est accompagnée d'une formation importante de carbone.

Etudions ce qui se passe à des températures supérieures à 860°; on opère sur 2 grammes d'oxyde de zinc pulvérisé, non desséché préalablement, avec un débit de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	OBSERVATIONS
0′	20°	0	Mise en marche du four.
8′	505°	»	De l'anhydride carbonique apparaît.
10′	585°	»	Il n'y a plus d'anhydride carbonique.
14′	740°	»	Un très léger dépôt blanc se forme dans le tube A.
16′	830°	»	*Il apparaît de l'eau dans le tube A*, des fumées blanches et *des traces d'acétylène.*
19′	910°	»	Les fumées blanches sont très abondantes. L'acétylure cuivreux apparaît en 9 secondes.
20′	940°	»	Les fumées jaunissent; de petits cristaux blancs apparaissent dans le tube A.
23′	980°	4	*L'acétylure cuivreux apparaît en 4 secondes.* Les fumées et les cristaux brunissent.
25′	1.020°	»	L'acétylure cuivreux apparaît en 4 secondes. *Il se dépose des goudrons au début du tube A.*
29′	1.030°	7	
33′	1.055°	»	L'acétylure cuivreux apparaît en 4 secondes. Des goudrons brun noir se déposent dans tout l'appareil.
38′	1.035°	∞	Arrêt du four.

Les gaz formés au cours de l'opération semblent délétères et provoquent en particulier des étourdissements, sans gravité d'ailleurs. Cela n'est pas étonnant, étant donné la toxicité du zinc en vapeur et de la plupart de ses dérivés [25].

Nous obtenons les mêmes résultats que lors de l'essai pré-

cédent en ce qui concerne la nacelle et son contenu. Les dépôts formés à la sortie du tube de quartz, dans le tube A et le ballon B, contiennent encore du zinc, mais aussi des goudrons. Le rendement en métal n'est pas amélioré par l'élévation de température. Par contre, celle-ci favorise la production de goudrons et d'acétylène. Ce dernier apparaît à 830°; sa proportion croît jusqu'à 980°; ensuite elle reste constante et se maintient aux environs de 1 p. 1.000.

Conclusion. — Le méthane, tout comme l'hydrogène, réduit lentement l'oxyde de zinc, mais à une température nettement plus élevée (à partir de 830°), avec formation de zinc qui distille et de vapeur d'eau. Il se produit en outre du carbone et de l'acétylène. Une température plus élevée n'améliore pas le rendement en métal, mais fait apparaître des goudrons.

Zinc.

On opère sur 5 grammes de zinc en poudre avec un débit gazeux de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	OBSERVATIONS
0′	20°	0	Mise en marche du four.
7′	360°	»	Il apparaît de l'eau (le zinc était humide) et des fumées blanches.
14′	695°	»	Il ne se forme plus d'eau.
16′	775°	»	Un dépôt gris apparaît dans le tube A.
19′	875°	10	Les vapeurs dégagées sont grises; *elles contiennent des traces d'acétylène.*
21′	905°	12	Les vapeurs jaunissent.
24′	920°	14	Les vapeurs jaunes sont abondantes. *Elles contiennent près de 1 p. 1.000 d'acétylène.*
27′	915°	»	On voit des cristaux blancs dans le tube A.
29′	925°	»	La quantité d'acétylène est toujours la même.
34′	930°	∞	Arrêt du four.

Après refroidissement, on examine la nacelle : elle est recouverte de carbone et contient une poudre noire inattaquable par l'eau chaude, soluble en partie dans l'acide chlor-

hydrique dilué avec dégagement gazeux (il reste un dépôt de carbone). Le gaz obtenu brûle avec explosion, sans formation d'anhydride carbonique : c'est de l'hydrogène. Il n'y a donc pas eu production d'un carbure de zinc susceptible de fournir des hydrocarbures gazeux sous l'action de l'eau ou des acides. La nacelle ne contient donc qu'un mélange de zinc et de carbone. Il en est de même si on prolonge l'action du méthane sur le zinc pendant 2 heures à une température voisine de 900°.

Le produit déposé dans le tube A et le ballon B est constitué par du zinc qui a distillé pendant l'opération.

Il est inutile d'opérer à une température supérieure à 930°, car le zinc qui bout à 916° se volatilise déjà complètement à cette température et disparaît peu à peu de la nacelle.

Conclusion. — Le méthane ne réagit pas sur le zinc; tout au plus se décompose-t-il à son contact avec formation de carbone, d'acétylène (à partir de 875°).

CADMIUM

Oxyde de cadmium CdO.

L'oxyde de cadmium est réduit par l'hydrogène au rouge sombre, donc à une température plus basse que l'oxyde de zinc [26]. Le méthane, comme nous allons le voir, réagira de la même façon.

On met dans une nacelle en porcelaine 3 grammes de carbonate de cadmium; on porte le tout dans la flamme d'un bec bunsen :

$$CO_3Cd \rightarrow CdO + CO_2.$$

On obtient ainsi une poudre brune (CdO) qu'on laisse refroidir au dessiccateur à acide sulfurique (elle devient jaune). C'est sur ce produit que réagit le méthane, dont le débit est de 7 litres par heure environ.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	0	Mise en marche du four.
7′	360°	»	Il se forme un peu d'anhydride carbonique, mais pas d'eau (le carbonate de cadmium a sans doute été insuffisamment calciné).
13′	660°	»	*En plus de l'anhydride carbonique, apparaissent des vapeurs blanches et de l'eau.*
14′	670°	28	
22′	685°	»	Il ne se produit pas d'acétylène. Nous voyons un dépôt gris dans le tube A et le ballon B.
28′	680°	»	Anhydride carbonique en petite quantité (1).
34′	670°	»	
42′	665°	∞	Anhydride carbonique en quantité plus faible. Arrêt du four.

Après refroidissement, on constate que la nacelle contient une poudre jaune comme avant l'opération, mais en quantité moindre. Cette substance, soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, est de l'oxyde de cadmium non attaqué.

A la sortie du tube de quartz, il y a un dépôt gris analogue à ceux observés dans le tube A et le ballon B. Ils réagissent à peine avec l'acide chlorhydrique dilué, mais sont solubles dans l'acide concentré avec dégagement d'hydrogène; les solutions obtenues contiennent du chlorure de cadmium (après neutralisation partielle, elles donnent avec l'hydrogène sulfuré un précipité jaune insoluble dans le sulfure d'ammonium). Le dépôt est donc du cadmium; celui-ci forme un enduit.

Le méthane réduit, assez lentement d'ailleurs, l'oxyde de cadmium en métal, qui se volatilise et se dépose dans les parties moins chaudes de l'appareil : en effet, le cadmium bout vers 700° et nous avons opéré aux environs de 685°; sa tension de vapeur est alors très voisine de 1 atmosphère.

Examinons maintenant ce qui se passe lorsque la température dépasse 685°. Nous utilisons un oxyde préparé par calcination au four électrique à 700° de 2 grammes de carbonate de cadmium. Le débit gazeux est de 7 litres par heure.

---

(1) Nous apprécions la quantité d'anhydride carbonique formé d'après l'importance du précipité obtenu avec l'eau de baryte en un temps donné.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	0	Mise en marche du four.
12′	655°	»	*De l'eau apparaît dans le tube A.*
15′	735°	»	L'appareil est rempli de vapeurs blanches, et il se dépose dans le tube A un enduit gris clair.
18′	855°	»	*Des traces d'acétylène apparaissent.*
20′	905°	»	Il se forme davantage d'acétylène. Les vapeurs, abondantes, sont légèrement jaunes. *Un peu de goudron brun se dépose au début du tube A.*
22′	965°	13	*Nous décelons plus de 1 p. 1.000 d'acétylène.* Les vapeurs deviennent brunes.
27′	1.005°	»	La proportion d'acétylène croît toujours. Les vapeurs sont très brunes. Du goudron noir s'est déposé dans le tube A. De très petits cristaux blancs apparaissent dans tout l'appareil.
37′	1.045°	∞	On voit un dépôt de goudron brun dans les tubes et le ballon B, des paillettes brunes (naphtaline souillée de goudron) dans le tube A. Il y a toujours autant d'acétylène. Arrêt du four.

Cet essai est caractérisé par la production d'acétylène à partir de 855°, de goudrons (au-dessus de 905°), de naphtaline et aussi de carbone, comme le montre la nacelle examinée après refroidissement. La quantité de ces divers corps croît avec la température.

On retrouve le cadmium dans les dépôts goudronneux du tube de quartz et des tubes de verre lui faisant suite.

Conclusion. — Le méthane réduit l'oxyde de cadmium en métal; il agit donc comme l'hydrogène, et même, fait rare, sensiblement à la même température que lui, c'est-à-dire vers 650°. La réaction s'accompagne de la formation de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique.

A des températures supérieures à 685°, il y a production d'acétylène, de carbone, de goudrons, de naphtaline.

MERCURE

Oxyde mercurique HgO.

« L'oxyde mercurique est facilement réduit par l'hydrogène. La réduction de l'oxyde jaune commence à une température moins élevée que celle de l'autre forme, mais les

observateurs ne sont pas d'accord sur les températures de début de réduction; des températures de 50° à 127° ont été indiquées pour l'oxyde jaune, et de 91° à 120° pour l'oxyde rouge. Les différences proviennent sans doute du mode de préparation et, par suite, de l'état de division de l'oxyde étudié. » [27]. Examinons ce qui se passe lorsqu'on remplace l'hydrogène par le méthane.

On opère sur 1 gramme d'oxyde *rouge* pur en poudre avec un débit gazeux de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	0	Mise en marche du four.
11′	600°	35	*De l'eau condensée en très fines gouttelettes apparaît au début du tube A. De l'anhydride carbonique se dégage.*
14′	635°	»	
24′	600°	»	Il se forme très peu d'anhydride carbonique.
30′	565°	∞	L'anhydride carbonique a disparu. Arrêt du four.

On constate après refroidissement que la nacelle est pratiquement vide; il n'y a aucun dépôt de carbone.

A la sortie du tube de quartz, on trouve de fins globules de mercure solubles dans l'eau régale; la solution est évaporée et reprise par l'eau : on y décèle alors le cathion mercurique (formation d'un précipité blanc de calomel avec le chlorure stanneux).

Comme il est assez naturel à cette température, il n'y a pas formation d'acétylène, de carbone ou de goudrons.

Si maintenant nous opérons sur 1 gramme d'oxyde *jaune*, nous constatons que l'expérience se déroule de façon analogue à la seule différence que la réduction débute à 555°.

Conclusion. — L'oxyde mercurique est donc réduit par le méthane en mercure métallique, avec formation de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique. La réduction débute à 535° pour la variété jaune et à 600° pour la variété rouge. Nous retrouvons les résultats observés avec l'hydrogène, à la différence des températures près, celles-ci étant beaucoup plus élevées dans le cas du méthane.

CHAPITRE IV

GROUPE III

ALUMINIUM

Alumine Al_2O_3.

L'alumine n'est attaquée par l'hydrogène qu'à la température de la flamme oxhydrique [28]. Comme il était à prévoir, le méthane est aussi sans action à une température inférieure à 1.100°; mais il est pyrolisé, et l'alumine a plutôt le rôle d'un catalyseur.

On opère sur un peu moins de 1 gramme d'alumine calcinée pure en poudre, avec un débit gazeux de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	0	Mise en marche du four.
3′	215°	∞	Il apparaît de l'eau et de l'anhydride carbonique en petite quantité.
9′	315°	0	Il ne se forme plus ni eau, ni anhydride carbonique.
19′	875°	»	L'appareil se remplit de vapeurs blanches.
20′	930°	»	De l'acétylène apparaît.
21′	965°	»	De très petits cristaux blancs se déposent dans le tube A. Les vapeurs jaunissent.
22′	1.005°	»	La proportion d'acétylène croît.
23′	1.020°	10	On allume les gaz sortant de l'appareil : ils brûlent avec une flamme un peu fuligineuse (présence de dérivés à nombreux atomes de carbone).
24′	1.045°	»	L'acétylure cuivreux apparaît en 7 secondes. Les vapeurs sont devenues brunes. *Un peu de goudron jaune se dépose au début du tube A.*
27′	1.035°	7	
33′	1.080°	∞	Le dépôt de goudron est devenu noir au début du tube A. L'acétylure cuivreux apparaît en 6 secondes. Arrêt du four.

Après refroidissement, on constate que la nacelle, recouverte de carbone, contient une poudre gris très foncé inattaquable par l'eau bouillante et l'acide chlorhydrique dilué bouillant. Comme c'était à prévoir, il n'y a pas eu réduction de l'alumine; celle-ci est simplement mélangée à du carbone.

Le tube de quartz contient beaucoup de carbone et de goudron.

La vapeur d'eau et l'anhydride carbonique formés à 215°, en petite quantité d'ailleurs, étaient vraisemblablement contenus dans l'alumine; en effet, celle-ci absorbe les gaz de l'air, surtout l'anhydride carbonique, et elle est hygroscopique [28].

Conclusion. — L'alumine n'est pas réduite par le méthane, mais en sa présence celui-ci est pyrolysé avec formation de carbone, d'acétylène (à partir de 930° et moins de 1 p. 1.000, même à 1.080°), de goudrons (à partir de 1.045°).

Aluminium.

L'aluminium ne donne pas d'hydrure avec l'hydrogène, mais il peut se combiner au carbone pour former un carbure, à la température du four électrique.

Si maintenant on fait agir le méthane sur de l'aluminium fraîchement pulvérisé, on n'obtient pas de carbure, même pour une durée de passage d'une heure à 1.050°-1075°. Le produit obtenu, recouvert de carbone, est très faiblement attaqué par l'eau bouillante avec dégagement d'hydrogène; sous l'action de l'acide chlorhydrique dilué, il réagit comme l'aluminium : les gaz formés ne contiennent que de l'hydrogène; en particulier, ils brûlent avec explosion sans production d'anhydride carbonique.

Sans entrer dans les détails, nous signalerons qu'au contact de l'aluminium le méthane se décompose avec formation d'acétylène (à partir de 860° et en proportion pouvant atteindre 1 p. 1.000 à 1.085°), de carbone et de goudrons (à partir de 1.000°).

CHAPITRE V

GROUPE IV

ETAIN

Oxyde stannique SnO_2.

L'oxyde stannique SnO_2 est facilement réduit par l'hydrogène en métal. La réaction débute vers 250° [29] et elle devient très rapide vers 750° et 800°. Etudions ce qui se passe lorsqu'on emploie le méthane comme agent de réduction.

Première série d'expériences.

On opère sur 0,5 gramme d'oxyde stannique anhydre blanc, pulvérisé, avec un débit gazeux de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
14′	705°	∞	De l'anhydride carbonique apparaît en très petite quantité.
15′	715°	28	L'anhydride carbonique a disparu.
17′	700°	7	*De l'eau apparaît, accompagnée d'une très petite quantité d'anhydride carbonique.*
22′	815°	21	
28′	835°	»	Des vapeurs blanches envahissent l'appareil; *elles contiennent des traces d'acétylène.*
30′	835°	»	Toujours très peu d'anhydride carbonique; de plus en plus d'eau.
37′	835°	»	Il se forme encore de l'eau, mais en très petite quantité. Il y a très peu d'acétylène : le précipité d'acétylure cuivreux apparaît en 35 secondes.
48′	845°	23	Les gaz dégagés ne contiennent plus de vapeur d'eau.
53′	835°	∞	Traces d'acétylène. L'appareil est toujours rempli de vapeurs blanches. Arrêt du four.

Après refroidissement, on constate que la nacelle, recouverte d'une mince couche de carbone à aspect métallique.

contient une poudre grise par endroits, vert olive à d'autres, avec çà et là quelques très petits globules brillants.

Cette poudre est sans action sur l'eau bouillante; elle est attaquée par l'acide chlorhydrique au 1/2 à chaud avec dégagement d'hydrogène; elle s'y dissout presque entièrement en laissant un faible dépôt de carbone. La solution précipite en blanc par le chlorure mercurique : elle contient donc l'ion Sn^{++}.

Il en résulte que nous nous trouvons en présence d'étain métallique :

$$Sn + 2\,HCl \rightarrow SnCl_2 + H_2,$$

mais il est possible que ce dernier soit mélangé à de l'oxyde stanneux provenant d'une réduction incomplète de l'oxyde stannique. Il est en effet étonnant que la nacelle contienne une poudre avec de petits globules brillants, peu nombreux, d'étain et non pas quelques gros globules métalliques comme on pourrait s'y attendre si tout l'oxyde avait été réduit complètement en étain; ce dernier, liquide à la température de réduction, aurait dû se rassembler en quelques grosses gouttes; ce n'est pas le carbone qui aurait pu favoriser la division, puisqu'il ne s'en forme que très peu.

Il est difficile de mettre en évidence la formation d'oxyde stanneux; théoriquement, on pourrait prendre un poids donné d'oxyde stannique, le réduire comme il est indiqué plus haut, et peser la substance obtenue; à l'aide de ces poids et des formules de réactions suivantes :

$$SnO_2 + \text{réducteur} \rightarrow SnO;$$
$$SnO_2 + \text{réducteur} \rightarrow Sn,$$

on déterminerait si on se trouve en présence d'étain pur ou d'un mélange d'étain et d'oxyde stanneux. Nous verrons une application de cette méthode lors de la réduction du bioxyde de plomb. Dans le cas qui nous occupe, il est impossible d'opérer ainsi pour deux raisons : 1° l'oxyde stannique utilisé n'est pas chimiquement pur, d'où une erreur au départ

sur la première pesée; 2° au cours de la réduction, il apparaît du carbone dans la nacelle, ce qui fausserait la deuxième pesée.

Nous essaierons d'identifier l'oxyde stanneux. Cet oxyde, chauffé à l'air, brûle comme de l'amadou et laisse une poudre blanche et fine d'oxyde stannique SnO_2 [30]. Or, nous constatons un phénomène identique lorsque nous faisons brûler le contenu de notre nacelle. Mais cette observation ne peut constituer une preuve suffisante et nous ne pouvons pas affirmer la présence d'oxyde stanneux.

Par contre, nous pouvons montrer qu'il y a passage par le stade SnO lors de la réduction en étain de l'oxyde SnO_2. Au cours de l'expérience décrite plus haut, nous avions constaté la formation d'une très petite quantité d'anhydride carbonique à 705°. Nous recommençons l'essai et nous maintenons la température pendant 10 minutes à 710° (notons l'apparition d'anhydride carbonique à 545°), puis nous laissons refroidir avant d'examiner la nacelle; celle-ci contient une poudre jaunâtre alors que l'oxyde stannique utilisé était blanc; ce changement de coloration indique une transformation. Nous traitons cette poudre par l'acide chlorhydrique au 2/3 à chaud; nous filtrons : la solution précipite en blanc par le clorure mercurique; elle contient donc l'ion Sn^{++}, un essai analogue avec l'oxyde stannique initial montre que celui-ci est exempt d'ion Sn^{++}; il en résulte donc que l'oxyde stannique a été partiellement réduit en oxyde stanneux à 705° avec formation d'anhydride carbonique. Cette réduction porte sur une proportion très faible d'oxyde stannique, étant donné le fait que nous n'avons recueilli aucune trace d'eau (mais il a pu s'en condenser un peu à l'extrémité du tube de quartz). D'autre part, elle ne dépasse pas le stade oxyde stanneux, puisque la nacelle ne contient pas d'étain métallique (le traitement de la poudre par l'acide chlorhydrique au 2/3 ne donne lieu à aucun dégagement gazeux).

L'oxyde stannique est donc réduit par le méthane en oxyde stanneux à partir de 545° : le rendement de l'opéra-

tion est faible. A partir de 780° (comme nous l'a montré un autre essai), la réduction, plus rapide, aboutit à l'étain, mais il n'est pas certain qu'elle soit complète.

Avant d'en terminer avec cette série d'expériences, nous signalons la remarque suivante : les quantités d'anhydride carbonique formé sont toujours faibles. Cela vient sans doute de ce que l'anhydride carbonique peut être réduit par l'oxyde stanneux [30]. Cette réaction secondaire n'améliore pas le rendement de l'opération.

Deuxième série d'expériences.

Nous ferons croître la température jusqu'à 1.050° environ. A partir de 850°, le méthane agira alors sur l'étain et peut-être sur l'oxyde stanneux.

On utilise 0,5 g. d'oxyde stannique anhydre blanc, pulvérisé; le débit gazeux est de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
9′	425°	»	Des traces très faibles d'anhydride carbonique apparaissent.
17′	720°	23	Il y a davantage d'anhydride carbonique. On ne voit pas trace d'eau.
27′	730°	»	Traces très faibles d'anhydride carbonique; on chauffe davantage.
28′	730°	7	
31′	765°	22	*De l'eau apparaît dans le tube A. Il se forme une petite quantité d'anhydride carbonique.*
38′	795°	24	L'appareil contient quelques vapeurs blanches; *les gaz renferment des traces excessivement faibles d'acétylène.*
1 h 28′	800°	20	Il se forme toujours de l'eau.
1 h 45′	795°	0	Les gaz ne contiennent plus de vapeur d'eau la réduction à 765°-800° est terminée. On chauffe davantage.
1 h 47′	845°	»	De fines gouttelettes jaunes apparaissent au début du tube A.
1 h 48′	890°	»	Les vapeurs blanches sont de plus en plus abondantes.
1 h 49′	925°	»	Ces vapeurs jaunissent; elles contiennent de l'acétylène (l'acétylure cuivreux apparaît en 30 secondes.
1 h 51′	1.010°	»	Les vapeurs brunissent. L'acétylène cuivreux apparaît en 10 secondes.

Temps	Température	Résistance	Observations
1 h 52′	1.050°	7	L'acétylure cuivreux apparaît en 6 secondes. Il y a très peu de goudron jaune, fluide, dans le tube A. Les gaz brûlent avec une flamme fuligineuse.
1 h 54′	1.075°	»	Un dépôt vert foncé apparaît au début du tube A; plus loin, se déposent quelques cristaux blancs.
1 h 56′	1.075°	»	Les gaz contiennent moins d'acétylène (l'acétylure cuivreux apparaît en 12 secondes).
1 h 57′	1.075°	∞	Arrêt du four.

Au cours de cet essai, nous avons pris nos dispositions pour que la réduction à 765°-800° soit complète, avant de faire croître de nouveau la température; nous remarquerons alors qu'il ne s'est pas formé d'eau entre 800° et 1.075°. D'autre part, à ces températures élevées, l'oxyde stanneux n'existe pas, il se décompose en étain et oxyde stannique [31] :

$$2\,SnO \rightarrow Sn + SnO_2.$$

D'après Fraenkel et Snipischski [32], la décomposition commence entre 530° et 540° et elle est complète si le chauffage est suffisamment prolongé.

Il résulte de tout cela qu'à 765°-800°, l'oxyde stannique se transforme intégralement en étain en passant par le stade oxyde stanneux; si l'on pense trouver dans la nacelle de l'oxyde stanneux (voir p. 64), c'est que la réduction n'est pas terminée, faute d'avoir maintenu la température de 765°-800° suffisamment longtemps. Dans l'essai qui nous occupe, elle a été maintenue 1 h. 14, et nous pouvons dire qu'ensuite le méthane a été en contact avec l'étain métallique obtenu par réduction complète des oxydes.

Revenons aux résultats de notre expérience. La nacelle, recouverte d'une pellicule de carbone d'aspect métallique (cette variété de carbone apparaît assez souvent), contient une poudre noire agglomérée avec quelques petits globules brillants (étain vraisemblablement). Cette poudre, inattaquée par l'eau bouillante, se dissout en partie dans l'acide chlor-

hydrique au 1/2 à chaud avec dégagement d'hydrogène; il reste un abondant dépôt de carbone. Nous nous trouvons donc en présence d'un mélange d'étain métallique et de carbone.

L'intérieur du tube de quartz est recouvert de goudron noir.

Nous n'avons décelé aucune trace d'étain dans les faibles dépôts formés dans le tube A et le ballon B.

Cette expérience nous montre que le méthane ne réagit pas sur l'étain, mais se décompose à son contact; il y a production d'acétylène (assez peu d'ailleurs : nettement moins de 1 p. 1.000), de carbone et d'une faible quantité de goudron.

Avant d'en terminer avec cette étude, citons un dernier essai effectué en faisant croître la température du four aussi rapidement que possible de 20° à 1.065°. Sans entrer dans les détails, nous indiquerons le résultat de nos observations. Nous avons constaté une production plus importante d'acétylène (près de 1 p. 1.000 à 990°) et de goudrons. Mais le fait intéressant a été la présence dans la nacelle de nombreux globules gris blanc d'étain beaucoup plus gros que ceux obtenus au cours des autres expériences; leur diamètre atteint parfois 2 millimètres environ; ce phénomène est dû à la température élevée atteinte pendant la réduction : celle-ci commence à 775° et se poursuit à une température qui croît de 775° à 1.065° en 8 minutes.

Oxyde stanneux SnO.

Cet oxyde est réduit à l'état de métal par l'hydrogène à 183° [33]. Etudions cette réduction lorsqu'on remplace ce dernier par le méthane.

On fait agir ce gaz sur 1,50 gramme d'oxyde stanneux anhydre brun en poudre. Le débit gazeux est de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
4′	145°	»	Il apparaît de l'eau dans le tube A.
7′	325°	»	Il se forme des traces d'anhydride carbonique.
10′	425°	43	Il se produit toujours de l'eau et des traces très faibles d'anhydride carbonique.
17′	460°	7	L'eau a disparu; on chauffe davantage.
27′	785°	∞	*De l'eau apparaît de nouveau, et il se forme davantage d'anhydride carbonique.*
28′	780°	23	
41′	795°	»	Il se produit toujours de l'eau et de l'anhydride carbonique.
1 h 06′	800°	»	Il se forme toujours de l'eau.
1 h 26′	795°	»	Les gaz ne contiennent plus de vapeur d'eau; quant à l'anhydride carbonique, il s'y trouve en traces très faibles.
1 h 27′	795°	∞	Depuis un certain temps, on voit quelques vapeurs blanches dans le ballon B. Arrêt du four.

Après refroidissement, on constate que la nacelle, recouverte d'une mince couche de carbone, contient une poudre grise, agglomérée, dans laquelle on peut voir des globules brillants microscopiques (de l'étain sans doute). Cette poudre est sans action sur l'eau bouillante; elle est attaquée à froid par l'acide chlorhydrique au 1/2 avec dégagement d'hydrogène; cette réaction est plus vive à chaud; on obtient une solution contenant l'ion Sn^{++} (elle précipite par le chlorure mercurique) et un dépôt de carbone.

Le contenu de la nacelle semble brûler comme de l'amadou, mais le phénomène n'est pas suffisamment net pour qu'on puisse en tenir compte de façon certaine pour affirmer la présence de l'oxyde stanneux.

Il résulte de ces observations que l'oxyde stanneux a été réduit à l'état d'étain métallique à une température voisine de 785°. Nous aboutissons au même résultat que lors de la réduction de l'oxyde stannique par le méthane, cette dernière ayant lieu aussi vers 785°. Il y a là une confirmation de la théorie exposée plus haut (voir p. 66), selon laquelle l'oxyde stanneux SnO se transforme à haute température en étain Sn et oxyde stannique SnO_2.

Si maintenant nous faisons avec l'oxyde stanneux une expérience analogue à celle décrite p. 65, nous constatons une marche à peu près identique avec néanmoins quelques petites différences. Tout d'abord, nous obtenons en opérant avec l'oxyde stanneux davantage d'acétylène (près de 1 p. 1.000 à 1.000°) et de goudrons. Mais surtout la réduction aboutit à la formation de globules d'étain pouvant atteindre 3 millimètres de diamètre, alors qu'ils étaient microscopiques dans l'autre cas.

Un essai où l'on faisait croître la température aussi rapidement que possible jusqu'à 1.095° nous a montré la réduction de l'oxyde stanneux en une seule masse compacte d'étain entourée d'un peu de carbone en poudre.

Avant de conclure, il nous faut indiquer la provenance de l'eau et de l'anhydride carbonique formés au cours de l'expérience décrite plus haut, entre 145° et 460° (entre la 4e et la 17e minute). On pourrait croire qu'il s'agit là d'un début de réduction. Il n'en est rien. En effet, le contenu de la nacelle, observé après un essai à température inférieure à 460°, s'est révélé à peu près semblable à l'oxyde stanneux initial : même couleur, même réaction avec l'acide chlorhydrique dilué dans lequel ils se dissolvent sans dégagement gazeux (s'il y avait eu réduction, il y aurait eu formation d'étain donnant de l'hydrogène avec l'acide chlorhydrique). L'eau observée provient de ce que l'oxyde stanneux utilisé n'est pas rigoureusement anhydre (un peu de cet oxyde, chauffé dans une capsule recouverte d'un verre de montre, laisse dégager de la vapeur d'eau qui se condense sur le verre de montre). Quant à l'anhydride carbonique, il s'en trouve des traces dans l'oxyde stanneux préparé par déshydratation de l'hydroxyde dans un courant d'anhydride carbonique, et il se dégage sous l'action de la chaleur.

Conclusion. — Comme l'hydrogène, le méthane réduit les oxydes d'étain mais à une température plus élevée (à partir de 780°). En gros, l'action est la même sur l'oxyde stannique

ou sur l'oxyde stanneux et aboutit à la production d'étain métallique, mais celui-ci apparaît sous une forme plus divisée lorsqu'on part de l'oxyde stannique. La réduction de ce dernier passe par le stade instable oxyde stanneux SnO.

Les réactions secondaires dues au méthane sont la production de carbone dès 780°, d'acétylène (assez peu et à partir de 795°) et de goudrons.

PLOMB

Sabatier et Espil ont étudié la réduction des divers oxydes de plomb par l'hydrogène [34]; voici leurs conclusions :

L'oxyde puce PbO_2 est réduit, à partir de 150°, en litharge PbO jaune. A température plus élevée, la réduction se poursuit; on obtient d'abord le sous-oxyde Pb_2O, lentement à 190°, plus rapidement à 240° (l'apparition de Pb_2O est décelée par le noircissement de la matière), et enfin le plomb métallique à 250°-300°.

Quant au minium Pb_3O_4, l'hydrogène le réduit à 250° en sous-oxyde marron Pb_2O, sans formation de PbO intermédiaire; ce sous-oxyde est réduit très lentement en plomb métallique dès sa formation.

Examinons à son tour comment se comporte le méthane vis-à-vis des divers oxydes de plomb.

Bioxyde de plomb PbO_2.

Première série d'expériences.

Un premier essai nous avait montré que l'oxyde puce était réduit vers 450° en un composé jaune orangé. Ce dernier décomposait l'acide chlorhydrique dilué avec dégagement de chlore et formation de chlorure de plomb faiblement soluble. L'acide nitrique l'attaquait à froid avec précipitation d'oxyde puce PbO_2. Il résulte de ces deux réactions qu'on se trouve en présence d'un oxyde salin, soit Pb_3O_4, soit Pb_2O_3. Pour lever l'indétermination, nous employerons la méthode préconisée p. 63.

Dans une nacelle de porcelaine préalablement tarée, nous mettons 1 g. 249 d'oxyde puce PbO_2 pur, en poudre. Le débit gazeux est de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
4′	125°	∞	Une très petite quantité d'eau apparaît dans le tube A; comme nous l'a montré un autre essai, l'oxyde utilisé n'est pas entièrement sec. Nous allons le dessécher complètement.
53′	60°	»	(La température du four décroît très lentement.) Nous retirons le tube de quartz du four pour qu'il se refroidisse plus vite.
1 h 08′	30°	»	Nous enlevons la nacelle et nous faisons une nouvelle pesée, d'où nous déduisons : poids de PbO^2 sec = 1 g. 246. L'oxyde utilisé contenait donc très peu d'eau (3 p. 1.000 environ).
1 h 12′	25°	7	Nous remettons la nacelle dans le tube de quartz et celui-ci dans le four. Nous chauffons de nouveau.
1 h 20′	430°	43	Sachant déjà que la réduction débute vers 450°, nous modérons le chauffage.
1 h 21′	465°	»	*Il se forme de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique.* L'appareil contient quelques fumées blanches.
1 h 23′	485°	»	La production de vapeur d'eau semble avoir cessé (la réduction est rapide).
1 h 24′	475°	»	La quantité d'anhydride carbonique formé est plus faible.
1 h 28′	470°	40	De 5 secondes en 5 secondes, nous faisons passer les gaz dans un peu d'eau de baryte et nous constatons que le précipité de carbonate de baryum est de moins en moins abondant.
1 h 48′	485°	∞	Il n'y a plus que des traces d'anhydride carbonique. La réduction est pratiquement terminée. Arrêt du four.

Nous laissons refroidir dans le courant de méthane, puis nous pesons la nacelle; nous en déduisons le poids de la poudre jaune orangé qui y est contenue, soit : 1 g. 168.

Nous sommes parti de 1 g. 246 de bioxyde PbO_2 pur et nous avons obtenu 1 g. 168 d'un oxyde inconnu, qui est soit Pb_3O_4, soit Pb_2O_3. Supposons que ce soit Pb_3O_4; nous pouvons écrire l'équation :

$$3\,PbO_2 + \text{réducteur} \rightarrow Pb_3O_4.$$

Le poids moléculaire de PbO_2 étant 239 et celui de Pb_3O_4 685, il en résulte qu'à 717 grammes de PbO_2 il correspondra 685 grammes de Pb_3O_4, et à 1 g. 246 une quantité de Pb_3O_4 égale à $\frac{685 \times 1,246}{717}$, soit 1 g. 190. L'accord entre ce nombre théorique de 1.190 et le nombre 1,168, indiquant la quantité d'oxyde obtenu expérimentalement, est bon.

Si l'on part de l'hypothèse que l'oxyde obtenu est Pb_2O_3, des calculs analogues aboutissent à un nombre théorique de 1,204, différent par conséquent davantage de 1,168.

Il s'ensuit que notre nacelle contient du minium Pb_3O_4.

Cette première série d'expériences nous a montré que le bioxyde PbO_2 était réduit par le méthane en minium Pb_4O_4 à partir de 430°. Nous étudierons maintenant ce qui se passe à des températures plus élevées.

Deuxième série d'expériences.

On opère sur 2 grammes de bioxyde de plomb pur. Le débit gazeux est de 7 litres par heure. On porte d'abord le four à 500° environ et, avant de chauffer davantage, on attend que le bioxyde ait été réduit complètement en minium; la seconde partie de l'expérience est alors consacrée à la réduction du minium par le méthane.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
2′	110°	»	Un peu d'eau apparaît : le produit initial n'est pas sec.
8′	460°	»	On voit quelques vapeurs blanches dans l'appareil.
9′	490°	43	*De l'eau se condense dans le tube A.*
11′	530°	»	
16′	503°	0	L'eau a disparu; il se forme des traces d'anhydride carbonique. On chauffe davantage.
18′	620°	38	*Il apparaît de l'eau et de l'anhydride carbonique.*
20′	635°	40	
22′	635°	»	Il n'y a plus de vapeur d'eau dans les gaz dégagés; ceux-ci contiennent des traces d'anhydride carbonique. La réduction est à peu près terminée. On maintient le chauffage encore 5 minutes pour l'achever.
27′	620°	∞	Arrêt du four.

Après refroidissement, on constate que la nacelle contient une poudre, orangée en surface, verdâtre en dessous; après mélange elle a une couleur brun verdâtre.

Cette poudre, inattaquée par l'eau bouillante, se dissout en partie dans l'acide chlorhydrique dilué bouillant sans dégagement de chlore; il reste un résidu vert; la solution donne des paillettes blanches de chlorure de plomb par refroidissement.

Le contenu de la nacelle est ainsi soluble en partie dans l'acide nitrique concentré et chaud en laissant encore un résidu vert.

Enfin, il est soluble en presque totalité dans une lessive de soude à 10 p. 100 à l'ébullition.

Ces diverses observations et un rapprochement avec la réduction du minium par l'hydrogène (voir p. 70) nous indiquent que nous sommes en présence d'un sous-oxyde de plomb, peut-être Pb_2O, mais nous n'en avons pas déterminé la composition.

Il semble donc que le méthane réduit l'oxyde salin Pb_3O_4 en sous-oxyde de plomb, sans passage par le stade litharge PbO, à une température de l'ordre de 620°.

Troisième série d'expériences.

Nous nous sommes proposé de poursuivre plus avant la réduction du bioxyde de plomb. Nous n'entrerons pas dans les détails de l'expérience, en grande partie semblable à celle que nous venons de décrire. Lorsque la transformation en sous-oxyde est terminée, à 605°, on augmente la température du four. A 745°, la formation de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique annonce une nouvelle réduction; celle-ci semble achevée en 13 minutes; néanmoins, on maintient la température entre 745° et 780° pendant 28 minutes au total. Au cours de l'opération, il n'apparaît pas d'acétylène.

Après refroidissement, on trouve dans la nacelle de petits globules métalliques, gris, disposés sur une très mince couche d'une substance jaune verdâtre.

Les globules donnent les réactions du plomb (en particulier ils sont attaqués à chaud par l'acide nitrique dilué avec dégagement de vapeurs nitreuses, et la solution obtenue contient l'ion Pb^{++}).

La couche jaune verdâtre, soluble dans l'acide chlorhydrique au 1/2 bouillant, semble être du sous-oxyde non encore réduit.

Ainsi, à 745°, la réduction du bioxyde de plomb est complète et aboutit au métal.

Quatrième série d'expériences.

Nous faisons agir le méthane à des températures supérieures à 745°; à ce moment, il est en contact avec le plomb métallique.

Les résultats de ces expériences se retrouvant au cours d'essais analogues avec du plomb obtenu par réduction de la litharge PbO, nous les donnerons à ce moment.

Signalons toutefois qu'à ces températures élevées le métal attaque la silice de la nacelle en porcelaine; ainsi, à 910°, nous avons eu formation de petits globules verts et rouges.

Protoxyde de plomb PbO.

Première série d'expériences.

Nous utilisons de la litharge jaune pulvérisée. Un premier essai de réduction par le méthane nous avait montré la production d'une quantité relativement importante d'anhydride carbonique vers 415°, accompagné d'un peu de vapeur d'eau; l'opération terminée, nous avons trouvé dans la nacelle une poudre jaune, présentant les caractères du protoxyde PbO. Nous avons pensé que l'anhydride carbonique était produit par la décomposition d'un carbonate de plomb, impureté contenue dans la litharge de départ; effectivement, cette dernière, traitée par l'acide chlorhydrique dilué, donne un déga-

gement d'anhydride carbonique. Quant à la vapeur d'eau, elle provient de ce que le produit utilisé n'est pas sec.

Un deuxième essai a abouti vers 755°-780° à la réduction de l'oxyde en plomb métallique mélangé à un composé verdâtre ayant l'aspect du sous-oxyde. Nous avons essayé de déterminer, en opérant avec plus de précaution, si la réduction se faisait en deux temps.

On met dans la nacelle en porcelaine 1 g. 50 environ de litharge; le débit gazeux est de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
6′	330°	»	Des traces d'eau apparaissent dans le tube A.
8′	400°	43	L'eau disparaît. De l'anhydride carbonique se forme.
21′	465°	7	Il n'y a plus que des traces d'anhydride carbonique; on chauffe alors davantage, le carbonate de plomb étant maintenant décomposé.
30′	735°	∞	*De l'eau apparaît dans le tube A.* Nous coupons immédiatement le courant de chauffage du four, pour que la température diminue : de cette façon, la réduction qui vient de commencer s'arrêtera et nous pourrons examiner, après refroidissement, le produit ainsi obtenu.
2 h 23′	80°	»	Nous enlevons le tube de quartz du four, laissons refroidir complètement et examinons la nacelle.

Celle-ci contient une poudre verte en surface, grise en dessous; si on mêle le tout, elle devient verdâtre. Nous sommes vraisemblablement en présence d'un sous-oxyde.

Nous remettons la nacelle et son contenu dans le tube de quartz, et celui-ci dans le four, et nous reprenons notre expérience avec le débit habituel de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	0	Mise en marche du four.
12′	780°	∞	*De l'eau apparaît dans le tube A.* Nous décelons assez peu d'anhydride carbonique (à cette température, il y aurait plutôt production d'oxyde de carbone).
13′	760°	20	
21′	775°	»	
44′	810°	∞	Il ne se forme plus de vapeur d'eau depuis quelques minutes. Arrêt du four.

Après refroidissement, on constate que la nacelle contient sur un fond jaune verdâtre des globules gris, brillants, entourés de quelques globules verts ou rouges (voir p. 74). Les premiers présentent les caractères du plomb métallique.

Cet essai nous montre que la litharge est réduite d'abord vraisemblablement en sous-oxyde de plomb à 735°, puis, à une température à peine supérieure (780°), en métal.

Deuxième série d'expériences.

Nous opérons à des températures plus élevées que précédemment : à ce moment, le méthane est en contact avec le plomb métallique.

Nous mettons dans la nacelle 1 g. 50 de litharge; le débit gazeux est de 7 litres par heure. A chaque formation de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique, nous attendrons que la réduction soit terminée pour faire croître la température observée à ce moment.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	0	Mise en marche du four.
6′	340°	∞	Il apparaît des traces d'eau et d'anhydride carbonique.
9′	432°	43	
21′	425°	0	L'anhydride carbonique ayant disparu, on chauffe davantage.
29′	730°	25	*De l'eau et de l'anhydride carbonique se forment de nouveau.*
46′	740°	7	On n'observe plus ni vapeur d'eau, ni anhydride carbonique.
50′	775°	21	*L'eau apparaît une fois de plus dans le tube A.*
56′	800°	24	Il n'y a pas production d'acétylène.
1 h 07′	785°	7	Il ne se condense plus d'eau dans le tube A.
1 h 08′	815°	»	*Il apparaît des vapeurs blanches et des traces d'acétylène.*
1 h 09′	855°	0	
1 h 10′	890°	»	Traces d'acétylène. Les vapeurs jaunissent. *Des gouttelettes jaunes de goudron se déposent dans le tube A.*
1 h 13′	980°	»	Traces un peu plus fortes d'acétylène. Les vapeurs brunissent. Les gaz dégagés brûlent avec une flamme fuligineuse.
1 h 14′	1.030°	∞	Du goudron brun noir a recouvert les parois du tube A. Il y a un faible dépôt de goudron dans toutes les parties de l'appareil. Arrêt du four.

On laisse refroidir comme d'habitude, puis on sort la nacelle du tube de quartz. On constate qu'elle est recouverte de carbone; à sa partie supérieure, on observe une sorte de voile métallique parsemé de petits globules; le fond contient une masse jaunâtre, cristallisée, très dure.

Le voile métallique est traité par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant : il s'y dissout très peu avec dégagement de quelques centimètres cubes d'un gaz G (dont nous ferons l'étude plus loin) et la solution obtenue précipite en jaune par l'iodure de potassium; ce voile contient donc du plomb.

Quant à la masse jaunâtre, elle provient de l'action du plomb sur la silice de la nacelle, dont le fond est en effet très attaqué. Pour le montrer, nous fondons quelques-uns de ces cristaux avec du carbonate de soude dans un creuset de platine; après refroidissement, nous ajoutons de l'acide sulfurique au 1/10, qui détruit l'excès de carbonate; nous évaporons en partie, laissons refroidir et traitons le résidu par l'acide sulfurique concentré et le fluorure de calcium : par chauffage, il se dégage des fumées blanches, qui troublent une goutte d'eau placée au bout d'un agitateur. La masse jaunâtre contient donc bien de la silice, sous forme de silicate de plomb.

Comme autre résultat de notre expérience, nous indiquerons qu'il s'est déposé à l'intérieur du tube de quartz une quantité importante de goudron et aussi du plomb (soluble dans l'acide nitrique en donnant une solution qui précipite en jaune par l'iodure de potassium). Le métal s'était donc volatilisé en partie et condensé dans les parties moins chaudes du tube.

Un dernier essai où l'on fait croître la température aussi rapidement que possible de 20° à 1.085° (soit en 28 minutes) nous donne les mêmes résultats, sauf la formation de vapeurs grises (poussières de carbone ?) à 1.055° et la présence d'un dépôt de carbone à aspect métallique sur la nacelle.

Etude du gaz G. — Ce gaz brûle avec explosion en don-

nant des traces d'anhydride carbonique décelables par l'eau de baryte. Il contient donc un hydrocarbure; il s'ensuit que le plomb s'est très faiblement carburé au contact du méthane.

Nous avons recommencé l'essai précédent, mais en faisant passer le méthane pendant 1/2 heure sur le plomb à la température de 1.045°; le métal était préparé par la réduction préalable de 2 grammes de bioxyde de plomb. Dans ces conditions, la substance obtenue réagit même sur l'eau bouillante avec dégagement d'environ 3 cm^3 d'un gaz brûlant sans explosion avec formation d'anhydride carbonique. Ce gaz ne contient que des hydrocarbures saturés, car il n'est pas absorbable par l'eau de brome, et il ne donne aucun précipité avec le chlorure cuivreux ammoniacal. Ce gaz n'est pas simplement du méthane dissous dans le plomb fondu, car si on chauffe fortement notre substance il ne se dégage rien.

Si on remplace l'eau bouillante par l'acide chlorhydrique concentré, on obtient un dégagement gazeux plus important, mais le gaz contient de l'hydrogène provenant de l'attaque du plomb par l'acide.

De ces divers essais, on peut conclure que le plomb se carbure, très faiblement d'ailleurs, au contact du méthane, à température élevée. Le carbure obtenu est décomposable par l'eau bouillante avec formation d'hydrocarbures saturés. Ce résultat est intéressant, car la littérature ne signale pas l'existence de carbures de ce type; tout au plus connaît-on un acétylure de plomb non analysé, de formule probable C_2Pb, obtenu en traitant par du carbure de calcium une solution d'acétate neutre de plomb; le précipité blanc grisâtre ainsi formé est inaltérable à froid dans l'air ou dans l'eau, il dégage de l'acétylène pur par l'action de l'acide chlorhydrique [35].

Nous avons essayé d'accroître le rendement en carbure de plomb en faisant passer le méthane sur le métal pendant un temps plus considérable, toujours à la même température; mais au contraire, pour une durée de passage de deux heures,

nous avons obtenu encore moins de carbure. Nous avons constaté que ce dernier se forme dès la température de 800°, mais en quantité extrêmement faible, et à ce moment une durée de passage de deux heures et demie fut nécessaire.

De tout cela, il résulte que le plomb se carbure très faiblement, en surface seulement selon toute vraisemblance.

Conclusion. — Les oxydes de plomb sont facilement réductibles par le méthane avec dégagement de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique. L'opération se fait en plusieurs stades, avec les oxydes supérieurs au sous-oxyde Pb_2O naturellement.

Le bioxyde PbO_2 est d'abord réduit en minium Pb_3O_4 à 430°, puis en sous-oxyde à 620°, enfin en plomb à 745°. Si on compare ces résultats à ceux obtenus avec l'hydrogène comme agent réducteur, on constate quelques différences. Tout d'abord, nous voyons une fois de plus que le méthane nécessite une température plus élevée pour agir. Mais ce qui est plus important, c'est qu'avec cet hydrocarbure on obtient comme oxyde intermédiaire du minium au lieu de litharge PbO. Si, par contre, on considère la réduction du minium par le méthane, on constate qu'elle s'effectue suivant le même processus qu'avec l'hydrogène.

Le protoxyde PbO est réduit par le méthane en sous-oxyde à 735° et en métal à 780°. A la différence près des températures, nous retrouvons les résultats obtenus avec l'hydrogène comme réducteur.

Aux températures supérieures à 780°, la plus grande partie du méthane se décompose au contact du plomb en donnant des goudrons, très peu d'acétylène et du carbone. Mais une petite partie réagit sur le métal avec production d'un carbure décomposable par l'eau bouillante avec dégagement d'hydrocarbures saturés.

Pour en terminer, nous signalerons que les gaz produits au cours des divers essais de réduction par le méthane des oxydes de plomb, brûlent en dégageant des substances délétères : celles-ci provoquent en particulier des maux de tête.

CHAPITRE VI

GROUPE V

BISMUTH

Oxyde de bismuth BiO_2.

L'oxyde de bismuth BiO_2, dont l'existence est d'ailleurs discutée, est réduit lentement en oxyde Bi_2O_3 par l'hydrogène à 265° [36]. Ce dernier oxyde est réduit à son tour vers 300°, et la quantité d'oxygène enlevé serait inférieure à celle qui correspond à la formation de l'oxyde BiO [37]. A plus haute température, on obtient le métal [38].

Le méthane réduit aussi l'oxyde Bi_2O_3 en bismuth métallique [38]. Nous allons étudier en détail cette réaction, mais en partant de l'oxyde BiO_2, qui, nous le verrons, se transforme facilement en Bi_2O_3.

Première série d'expériences.

Un premier essai nous avait montré qu'effectivement l'oxyde BiO_2 se réduit, entre 300° et 400°, en Bi_2O_3. Nous étudierons d'abord cette réaction.

On met dans une nacelle en porcelaine 1 gramme d'oxyde de bismuth BiO_2 pur (c'est une poudre brune). Le débit gazeux est d'environ 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
4′	135°	»	Il apparaît une très faible quantité d'eau dans le tube A.
5′	210°	»	Il ne se produit pas d'anhydride carbonique.
6′	240°	∞	
7′	290°	»	

Temps	Température	Résistance	Observations
20′	240°	»	On sort la nacelle du tube de quartz; elle contient toujours une poudre brune : l'oxyde BiO^2 a simplement été desséché.
22′	220°	7	On remet la nacelle et on chauffe de nouveau.
24′	295°	∞	
25′	330°	»	*Il ne se forme ni vapeur d'eau, ni anhydride carbonique.*
26′	345°	»	
38′	280°	»	On sort la nacelle du tube de quartz; elle contient maintenant une poudre jaune citron qui est l'oxyde Bi_2O_3.

Cette expérience nous montre donc que l'oxyde BiO_2 se réduit en Bi_2O_3 à une température comprise entre 290° et 345°. Il est visible que le méthane est étranger à cette réduction, puisqu'il n'y a pas production de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique : effectivement, le *Traité de chimie minérale* de Pascal [35] nous apprend que l'oxyde BiO_2 se transforme très facilement en Bi_2O_3 lorsqu'on le chauffe vers 300°-325°, avec départ d'oxygène.

Nous poursuivons maintenant l'expérience précédente pour étudier l'action du méthane sur l'oxyde Bi_2O_3.

Temps	Température	Résistance	Observations
40′	230°	7	On remet la nacelle dans le tube de quartz et on chauffe de nouveau.
51′	665°	∞	*Il n'apparaît pas d'eau dans le tube A, mais il se forme des traces d'anhydride carbonique.*
52′	680°	»	Traces plus importantes d'anhydride carbonique.
53′	665°	»	
1 h 26′	305°	»	On sort la nacelle du tube de quartz.

On constate qu'elle contient une masse assez dure, gris verdâtre, difficile à détacher du fond, que l'on peut fragmenter en petits grains. Ceux-ci sont à peine attaqués par l'acide nitrique au 1/2 à froid; à chaud, la réaction est plus vive et on a un dégagement de vapeurs nitreuses; nous ne sommes donc pas en présence de bismuth métallique qui réagit assez violemment à froid.

Traités par la lessive de soude à l'ébullition, ces grains

deviennent jaunâtres; on pourrait penser alors qu'ils contiennent du sous-oxyde BiO, qui, dans ces conditions, se transforme en oxyde Bi_2O_3 jaune [39]. Mais la réaction n'est pas très nette. D'autre part, ces grains ne réduisent pas la liqueur de Fehling, comme le ferait l'oxyde BiO [39].

On ne peut donc pas dire que nous sommes en présence de l'oxyde BiO.

Il faut aussi remarquer que la température à laquelle a eu lieu la réduction a été maintenue très peu de temps (2 minutes à 665°-680°); celle-ci a pu n'être pas complète. Nous avons alors effectué d'autres essais. Nous avons constaté que cette réduction commençait à 605°, elle était alors très lente. Nous avons maintenu une température de 615°-645° pendant 8 minutes : nous avons obtenu la même substance que précédemment, mais un peu plus friable.

Si nous chauffons pendant 1 heure à 625°-645°, le résultat est sensiblement le même; la nacelle contient une masse plus dure que d'habitude, noirâtre, présentant les mêmes propriétés chimiques que la substance formée au cours de notre première expérience.

Il résulte de ces divers essais que, vers 605°-645°, l'oxyde Bi_2O_3 est réduit par le méthane en un oxyde moins oxygéné, qui ne semble pas être le sous-oxyde BiO; au cours de l'opération, il y a production d'anhydride carbonique (en très petite quantité d'ailleurs), mais aucune trace d'eau n'apparaît, ce qui est assez singulier. Pour essayer d'identifier l'oxyde formé, nous utiliserons une méthode analogue à celle employée lors de la réduction du bioxyde de plomb (voir p. 70).

Deuxième série d'expériences.

Nous mettons environ 1 gramme d'oxyde de bismuth BiO_2 pur dans une nacelle tarée; le débit gazeux est de 7 litres par heure. Nous transformons d'abord BiO_2 en Bi_2O_3.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
4′	145°	»	Il apparaît un peu d'eau dans le tube A.
4′30″	165°	∞	Nous séchons BiO^2 à basse température.
9′	240°	»	
38′	135°	7	Nous chauffons de nouveau.
45′	355°	∞	
50′	380°	»	Il ne se forme pas d'anhydride carbonique.
1 h 07′	285°	»	On sort la nacelle du tube de quartz; son contenu n'étant pas uniformément jaune, la réduction en Bi^2O^3 n'est pas terminée.
1 h 09′	230°	7	Nous remettons la nacelle et nous chauffons de nouveau.
1 h 14′	400°	∞	Quelques minutes plus tard, nous enlevons la nacelle et nous la pesons (la poudre est devenue entièrement jaune). Nous en déduisons le poids d'oxyde Bi^2O^3, soit 0 g. 995.
1 h 28′	250°	7	Nous remettons la nacelle dans le tube de quartz et nous chauffons.
1 h 36′	625°	30	
1 h 38′	650°	»	*Il apparaît des traces d'anhydride carbonique.*
2 h 12′	665°	34	
2 h 36′	640°	∞	Après avoir maintenu la température à 625°-640° pendant une heure, nous cessons de chauffer.
4 h 32′	30°	»	Nous sortons la nacelle du tube de quartz et nous la pesons. Elle contient 0 g. 978 d'une substance qui a le même aspect que celle obtenue lors des essais précédents dans des conditions analogues. Nous poursuivons maintenant l'expérience à des températures supérieures à 665°.
4 h 58′	20°	7	Nous remettons la nacelle dans le tube de quartz et nous chauffons de nouveau.
5 h 17′	800°	20	*De l'eau apparaît dans le tube A et il se forme de l'anhydride carbonique.*
5 h 39′	845°	»	On voit quelques vapeurs blanches dans l'appareil.
5 h 48′	840°	∞	Il ne se produit plus d'anhydride carbonique. Arrêt du four.
7 h 50′	75°	»	Nous sortons la nacelle.

Il est inutile de la peser, car elle est recouverte de carbone, et celui-ci fausserait le résultat. Elle contient des globules métalliques de 1 millimètre de diamètre environ, attaquables à froid par l'acide nitrique dilué avec dégagement de vapeurs nitreuses : nous sommes donc en présence de bismuth.

Ainsi, à partir de 800°, l'oxyde Bi_2O_3 est totalement réduit en bismuth métallique par le méthane avec formation de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique. Avant 800°, vers 605°, il y a production d'un oxyde intermédiaire que nous allons essayer de déterminer.

Nous avons utilisé 0 g. 995 de Bi_2O_3, qui se sont transformés en 0 g. 978 d'un oxyde inconnu. Soit BiO_x (x étant un nombre entier ou fractionnaire) cet oxyde inconnu; nous pouvons écrire la formule de réaction :

$$1/2\ Bi_2O_3 + \text{réducteur} \rightarrow BiO_x.$$

Le poids moléculaire de Bi_2O_3 étant 466, le nombre de 1/2 molécules de cet oxyde mises en jeu est :

$$\frac{0{,}995}{233} = 0{,}00427.$$

A 1/2 molécule de Bi_2O_3 correspond 1 molécule de BiO_x, à 0,00427 molécule de Bi_2O_3 correspondra 0.00427 molécule de BiO_x; comme nous avons obtenu 0 g. 978 de BiO_x, son poids moléculaire sera :

$$\frac{0{,}978}{0{,}00427} = 229.$$

Nous constatons que l'oxyde BiO_x a un poids moléculaire supérieur à celui de l'oxyde BiO (225); il contiendrait plus d'oxygène. Nous retrouvons là un résultat analogue à celui obtenu par Muir [37] dans sa réduction de l'oxyde Bi_2O_3 par l'hydrogène (voir p. 80) : à 300°, il constate en effet que la quantité d'oxygène enlevée est inférieure à celle qui correspond à la formation de l'oxyde BiO.

Entre l'oxyde Bi_2O_3 et l'oxyde BiO, il y aurait place pour un oxyde de formule Bi_3O_4; ce dernier aurait pour poids moléculaire 691; remarquons alors que le tiers de cette valeur (correspondant à 1 atome de bismuth), égal à 230,3, est très voisin du poids moléculaire de 229 trouvé pour l'oxyde Bio_x. Néanmoins, l'imprécision de notre méthode ne nous permet pas de conclure avec certitude.

Après ces diverses expériences, il nous reste à étudier ce qui se passe lorsqu'on fait agir le méthane à des températures supérieures à 845°. A ce moment, ce dernier est en contact avec le bismuth métallique.

Troisième série d'expériences.

Nous mettons dans notre nacelle un peu plus de 50 centigrammes d'oxyde de bismuth BiO_2 pur. Le débit gazeux est de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
6′	230°	∞	Il apparaît une très petite quantité d'eau dans le tube A (le produit utilisé n'est pas sec).
9′	305°	7	L'eau a disparu.
23′	800°	»	Il se forme un peu d'anhydride carbonique depuis quelques minutes.
24′	845°	14	*De l'eau apparaît de nouveau.* Nous voyons quelques vapeurs blanches dans l'appareil. *Les gaz contiennent des traces d'acétylène.*
32′	870°	7	La production d'eau a cessé; la réduction est terminée; on chauffe alors davantage.
35′	900°	»	L'acétylure cuivreux apparaît en 8 secondes. Les vapeurs jaunissent.
38′	965°	»	L'acétylure cuivreux apparaît en 7 secondes. *Des gouttelettes jaunes de goudron se déposent au début du tube A.*
39′	975°	1	Les vapeurs brunissent.
40′	1.035°	»	L'acétylure cuivreux apparaît en 3 secondes.
41′	1.085°	»	La proportion d'acétylène reste inchangée. Les gaz formés brûlent avec une flamme fuligineuse. Du goudron noir se dépose au début du tube A.
42′	1.095°	∞	Les vapeurs sont devenues grises. Il y a un dépôt de goudron brun dans tous les tubes de verre et de très petits cristaux blancs. Arrêt du four.

Après refroidissement, on constate que la nacelle, recouverte de carbone, contient de nombreux petits globules gris clair, brillants, de moins de 1/2 millimètre de diamètre. Ces globules sont formés de bismuth métallique : en effet, ils décomposent à froid l'acide nitrique dilué avec dégagement

de vapeurs nitreuses. Ils sont sans action sur l'eau bouillante et l'acide chlorhydrique : il n'y a donc pas eu formation d'un carbure de bismuth décomposable par l'eau et les acides avec production d'hydrocarbures gazeux (on n'obtient pas davantage de carbure en faisant passer le méthane pendant plusieurs heures sur le bismuth vers 1.050°).

Dans le tube de quartz, on trouve un dépôt de goudron, de carbone et aussi de bismuth reconnaissable à son action sur l'acide nitrique, de plus, la solution ainsi obtenue donne un précipité noir avec le stannite de potassium (réaction caractéristique de l'ion Bi^{+++}). Le métal s'est donc volatilisé en partie et condensé dans les parties moins chaudes du tube.

Par contre, on ne trouve pas de métal dans les dépôts formés dans le tube A et le ballon B.

Ainsi, en présence de bismuth, le méthane se décompose en acétylène (à partir de 845°), en goudron (à partir de 965°) et en carbone. La proportion d'acétylène croît, comme toujours, avec la température et atteint environ 1 p. 1.000 vers 1.035°.

Un dernier essai effectué en faisant croître la température aussi rapidement que possible (de 20° à 1.095° en 18 minutes) nous a donné des résultats sensiblement analogues : la seule différence consiste en une proportion un peu plus élevée d'acétylène et de carbone.

Conclusion. — Le méthane est sans action sur l'oxyde de bismuth BiO_2, qui se réduit de lui-même, mais il agit sur l'oxyde Bi_2O_3, comme le ferait l'hydrogène, à des températures cependant plus élevées. A 605°-645°, on obtient un oxyde indéterminé, qui semble plus oxygéné que le sous-oxyde BiO. A 800°, la réduction est totale et aboutit au métal; elle est alors accompagnée de la production de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique.

A des températures supérieures à 845°, le méthane se décompose au contact du bismuth en acétylène, carbone et goudron.

VANADIUM

Anhydride vanadique V_2O_5.

L'anhydride vanadique V_2O_5 est réduit par l'hydrogène, au rouge, en trioxyde V_2O_3 [40]. Au cours de la réduction, il y a passage par l'oxyde intermédiaire V_2O_4 vers 540°-600°.

Le trioxyde V_2O_3 n'est réduit par l'hydrogène que sous une pression de 150 atmosphères et à une température de 2.000°; on aboutit alors au bioxyde VO.

Si on remplace l'hydrogène par le méthane, on constate encore une réduction de l'anhydride vanadique, mais il n'est pas possible d'identifier les oxydes obtenus par de simples réactions analytiques; l'utilisation d'un anhydride vanadique technique ne nous permet pas d'employer la méthode préconisée à propos des oxydes de plomb (voir p. 70), ni de doser le vanadium et d'apprécier ensuite la quantité d'oxygène par différence. Nous indiquerons la marche de nos expériences et les résultats obtenus, sans pouvoir conclure avec certitude.

Première série d'expériences.

On utilise 0,30 gramme d'acide vanadique; le débit gazeux est d'environ 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
3′	85°	»	Il apparaît un peu d'eau dans le tube A (l'acide vanadique se déshydrate).
6′	240°	»	Des vapeurs blanches envahissent l'appareil.
7′	275°	∞	Un très faible dépôt blanc se forme dans le tube A.
14′	305°	»	
17′	270°	7	La production de vapeur d'eau ayant cessé, on reprend le chauffage.
21′	435°	∞	*De l'eau apparaît de nouveau dans le tube A.*
22′	465°	»	*Il y a production d'anhydride carbonique.*
26′	435°	42	La quantité d'anhydride carbonique est plus faible.
44′	445°	»	Il n'y a plus que des traces d'anhydride carbonique.
47′	445°	∞	La réduction est pratiquement terminée. Arrêt du four.

Examinons après refroidissement le contenu de la nacelle : c'est une poudre bleu très foncé, soluble en partie dans l'acide sulfurique au 1/10 à chaud en donnant une solution bleue. Cette solution précipite en brun par l'ammoniaque; avec la soude, elle donne un précipité brun soluble dans un excès de réactif. La couleur bleue de la solution sulfurique et ces deux réactions sont caractéristiques de l'ion vanadium tétravalent. La poudre bleue est aussi soluble en partie dans l'acide chlorhydrique concentré. Si maintenant on la traite par une lessive de soude à l'ébullition, elle s'y dissout en partie, comme le montre la réaction suivante : la solution obtenue est acidifiée par l'acide sulfurique au 1/10; elle devient alors jaune; si on ajoute de l'eau oxygénée, il apparaît une coloration rouge indiquant la présence de vanadium (réaction caractéristique des sels de vanadium, que celui-ci soit à l'état tri, tétra ou pentavalent).

Toutes ces réactions nous montrent qu'une partie de la poudre bleue est du tétraoxyde de vanadium V_2O_4, soluble dans les acides et dans les bases.

Il reste maintenant à déterminer la nature de l'autre fraction de cette poudre. On constate qu'elle est soluble entièrement dans l'acide sulfurique au 1/2 à l'ébullition en donnant une solution verte présentant, d'une part, les caractères des sels de vanadium tétravalent (formation d'un précipité brun d'hypovanadate d'ammonium avec l'ammoniaque et d'un précipité brun soluble dans un excès avec la soude), et, d'autre part, ceux des sels de vanadium trivalent : couleur verte et réduction très lente du sulfate d'argent (en une nuit) avec bleuissement de la liqueur et apparition d'un précipité noir.

Comme autres réactions effectuées sur la totalité de la poudre bleue, nous citerons l'action de l'acide nitrique concentré, qui la dissout, avec production de vapeurs nitreuses, en donnant une solution bleue, et l'action de la chaleur : chauffée à l'air, elle brûle comme de l'amadou. La première de ces réactions est indiquée par Berzélius [41] à propos

du trioxyde de vanadium V_2O_3; la deuxième est préconisée à propos du même oxyde par Sabatier et Senderens [42], mais ces auteurs ajoutent qu'en brûlant le trioxyde donne le tétraoxyde bleu.

Ces diverses observations pourraient nous faire penser que l'autre fraction de la poudre bleue est constituée par du trioxyde V_2O_3, mais il ne faut pas oublier que cet oxyde est insoluble dans les acides; de fait, notre produit est insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré, mais il est soluble dans l'acide sulfurique au 1/2 à l'ébullition; il est vrai que cette solubilité pourrait s'expliquer par une action oxydante de l'acide sulfurique à cette concentration et à cette température : le trioxyde serait alors transformé en tétraoxyde soluble; effectivement, on retrouve bien l'ion vanadium tétravalent dans la solution sulfurique, mais cette dernière semble aussi contenir l'ion vanadium trivalent (réduction du sulfate d'argent). Seule une analyse, impossible pour les raisons indiquées plus haut, pourrait nous renseigner exactement.

Deuxième série d'expériences.

On fait agir le méthane, à la vitesse de 7 litres par heure, sur la poudre bleue obtenue comme précédemment à partir de 0 g. 50 d'acide vanadique, à la température de 435°-465°.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
13′	590°	37	*Il apparaît de l'anhydride carbonique (peu) et des traces d'eau dans le tube A.*
15′	605°	»	
27′	585°	32	Il n'y a plus que des traces d'anhydride carbonique.
29′	585°	∞	Arrêt du four. On retire le tube de quartz du four.

Après refroidissement, on constate que la nacelle contient une poudre d'un bleu encore plus foncé que la précédente. Cette poudre est insoluble dans l'acide sulfurique au 1/10 bouillant, mais soluble entièrement dans le même acide au

1/2 bouillant, en donnant une liqueur verte présentant les mêmes réactions que la solution verte obtenue au cours de l'essai précédent. Cette poudre se dissout encore dans l'acide nitrique concentré avec dégagement de vapeurs nitreuses et formation d'une solution bleue. Chauffée à l'air, elle brûle comme de l'amadou en donnant une poudre bleue, soluble en bleu dans l'acide sulfurique au 1/10 (tétraoxyde de vanadium).

Au cours de cette deuxième réduction, le tétraoxyde de vanadium a été réduit, et il reste une substance qui présente les propriétés de la deuxième fraction de la poudre obtenue au cours de la première réduction.

Troisième série d'expériences.

Poursuivons l'action du méthane sur la substance préparée au cours de l'expérience précédente.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	1	Mise en marche du four.
14′	788°	21	*Il apparaît dans le tube A une quantité d'eau beaucoup plus importante que celle observée à 590°. De l'anhydride carbonique se dégage en même temps.*
17′	800°	»	*Il se forme des traces d'acétylène.*
27′	765°	16	La production de vapeur d'eau a cessé.
33′	800°	20	Il n'y a plus d'anhydride carbonique.
36′	810°	∞	Arrêt du four.
42′	680°	»	On retire le tube de quartz du four et on laisse refroidir.

La nacelle, recouverte de carbone, contient une poudre noire, inattaquée par l'eau bouillante, l'acide sulfurique au 1/10 et l'acide chlorhydrique dilué ou concentré bouillant. Il s'en dissout une faible proportion dans l'acide sulfurique au 1/2 à l'ébullition; la solution verte formée a, comme précédemment, les propriétés des sels de vanadium tétravalent et réduit aussi le sulfate d'argent.

La poudre, traitée par l'acide nitrique concentré, s'y dissout particllement avec départ de vapeurs nitreuses; il reste un abondant résidu noir dans la solution verte obtenue.

Enfin la poudre brûle comme de l'amadou en donnant du tétraoxyde bleu.

On constate donc que cette substance donne sensiblement les mêmes réactions que celle obtenue au cours de la deuxième série d'expériences; elle est cependant moins soluble dans l'acide sulfurique au 1/2 et contient en plus du carbone. On ne peut identifier cette substance.

Avant d'en terminer avec cette étude, nous indiquerons rapidement ce qui se passe lorsqu'on fait agir le méthane à des températures supérieures à 810°.

Il se forme de l'acétylène dont la proportion dépasse 1 p. 1.000 au-dessus de 1.000°. A partir de cette même température, il se produit des goudrons. Après refroidissement, on observe un dépôt de goudron et de carbone dans le tube de quartz. Quant à la nacelle, elle est recouverte de carbone et contient une poudre noire sur laquelle seul l'acide nitrique concentré agit, à chaud, et faiblement; il y a départ de vapeurs nitreuses et formation d'une liqueur jaune clair, bleuissant à la longue; cette solution contient l'ion vanadium, car elle se colore en rouge par l'eau oxygénée.

La poudre noire brûle encore comme de l'amadou, mais moins nettement, en donnant des traces de tétraoxyde V_2O_4.

Nous n'avons pas les moyens de savoir si cette substance contient du carbure de vanadium; ce serait possible, car Friederich et Sittig [43] ont obtenu des carbures de vanadium en traitant le trioxyde V_2O_3 par le carbone et l'hydrogène vers 1.100°; or, à cette température, le méthane est précisément décomposé en ces deux éléments. On peut même émettre l'hypothèse que la réduction observée à 785° serait une réaction de ce genre. La présence de carbone amorphe dans la nacelle nous empêche de déterminer, au moyen d'une analyse quantitative, si du carbone se trouve combiné au vanadium : au chapitre suivant, nous verrons quelque chose d'analogue à propos du carbure de molybdène.

Conclusion. — L'anhydride vanadique est réduit par le méthane; l'opération se fait en plusieurs stades. A 435°, il apparaît, à côté d'un oxyde inconnu qui est peut-être le trioxyde V_2O_3, le tétraoxyde V_2O_4; ce dernier disparaît à 590°. Puis à 785°, on assiste à une dernière réduction.

A des températures supérieures à 785°, on constate la formation d'acétylène, de goudrons et de carbone, ce dernier apparaissant déjà à 785° au cours de la troisième réduction.

Au cours de nos diverses expériences, il nous a semblé que les gaz formés avaient une action délétère, même si on prend la précaution de les brûler. Cela n'aurait rien d'étonnant étant donné la grande toxicité des dérivés du vanadium, et le fait qu'il a pu se former un dérivé organique du vanadium, ce métal ayant la faculté de se combiner à de nombreuses substances de la chimie organique.

CHAPITRE VII

GROUPE VI

CHROME

Sesquioxyde de chrome Cr_2O_3.

L'hydrogène est sans action sur le sesquioxyde de chrome Cr_2O_3. Quant au méthane, nous verrons qu'il en est pratiquement de même.

Avec un certain échantillon de sesquioxyde de chrome, nous avions obtenu une réduction vers 300°, décelée par la formation de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique. L'oxyde primitif, vert, s'était transformé en une poudre marron, inattaquable par l'eau bouillante et l'acide chlorhydrique dilué bouillant. Cette substance n'avait pu être identifiée.

En opérant avec un autre échantillon de sesquioxyde de chrome, nous n'avons obtenu aucune réduction sensible, à toute température inférieure à 1.100°. Nous décrirons ce dernier essai pour montrer la décomposition du méthane en présence de l'oxyde Cr_2O_3, aux températures élevées.

On met dans la nacelle 1 gramme de sesquioxyde de chrome anhydre pur. Le débit gazeux est de 7 litres par heure environ.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
11′	570°	»	Il se forme des traces d'anhydride carbonique.
20′	830°	18	Il apparaît des traces d'eau dans le tube A.
21′	850°	»	*Les gaz dégagés contiennent des traces d'acétylène.*
22′	850°	16	Des vapeurs blanches envahissent l'appareil.

Temps	Température	Résistance	Observations
25′	850°	12	La quantité d'eau formée est excessivement faible, et l'anhydride carbonique est absent.
30′	880°	16	De très petits cristaux blancs apparaissent dans le tube A. Il y a toujours de l'acétylène : l'acétylure cuivreux apparaît en 7 secondes.
33′	885°	1	On chauffe davantage.
38′	975°	»	Les vapeurs jaunissent; *un peu de goudron liquide, jaune, apparaît au début du tube A.*
40′	1.075°	7	Les vapeurs brunissent. Les gaz dégagés brûlent avec une flamme très peu fuligineuse.
41′	1.085°	9	La quantité d'acétylène formé est toujours la même.
45′	1.085°	∞	Les vapeurs sont moins colorées. Il y a un dépôt de goudron noir au début du tube A. Arrêt du four.

Après refroidissement, on observe un dépôt de goudron et de carbone dans le tube de quartz. Quant à la nacelle, elle est recouverte de carbone et contient une poudre noire sur laquelle l'eau et l'acide chlorhydrique concentré bouillants sont sans action.

Conclusion. — Le méthane ne réduit pratiquement pas le sesquioxyde de chrome. Au contact de ce dernier, il se décompose aux températures élevées en donnant de l'acétylène (en quantité nettement inférieure à 1 p. 1.000), du carbone et des goudrons (assez peu).

MOLYBDENE

Anhydride molybdique MoO_3.

L'hydrogène réduit l'anhydride molybdique MoO_3 en oxyde MoO_2 vers 470°; avant la formation de cet oxyde, il y a passage par des produits de réduction intermédiaires décelés par leur couleur. A température supérieure à 470°, on obtient le molybdène sans qu'on puisse caractériser sûrement d'autres oxydes intermédiaires [44, 45].

Avec le méthane, nous aurons encore réduction de l'anhydride molybdique.

Première série d'expériences.

On opère sur 1 g. 50 d'anhydride molybdique pur. Le courant gazeux a une vitesse de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	1	Mise en marche du four.
11′	660°	30	*De l'eau apparaît dans le tube A.*
12′	690°	»	
17′	643°	»	*Depuis 6 minutes, il s'est formé une faible quantité d'anhydride carbonique.*
23′	640°	25	La production d'eau a cessé.
26′	690°	»	Les gaz dégagés ne contiennent plus d'anhydride carbonique.
28′	690°	∞	Arrêt du four. On sort le tube de quartz du four pour hâter son refroidissement.

Lorsque celui-ci est terminé, on constate que la nacelle contient de l'oxyde bleu de molybdène, reconnaissable uniquement à sa couleur.

La littérature n'indique aucune réaction caractéristique de l'oxyde bleu de molybdène; sa composition varie suivant son mode d'obtention et on n'a pas isolé avec certitude l'oxyde anhydre Mo_2O_5 [46].

Deuxième série d'expériences.

Nous réduirons préalablement l'anhydride molybdique en oxyde bleu comme précédemment, puis nous élèverons la température au-dessus de 690°.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	1	Mise en marche du four.
10′	670°	30	L'eau apparaît, en faible quantité d'ailleurs, dans le tube A.
13′	685°	»	La production d'anhydride carbonique est faible. Les gaz dégagés ont une odeur forte.
30′	688°	1	L'anhydride carbonique a disparu. La transformation en oxyde bleu étant pratiquement terminée, on élève de nouveau la température du four.
32′	735°	21	*De l'eau apparaît dans le tube A. Il y a aussi production d'anhydride carbonique.*
33′	760°	»	
38′	755°	»	Les gaz dégagés contiennent toujours de l'anhydride carbonique.

Temps	Température	Résistance	Observations
46′	750°	»	Un très faible dépôt bleu apparait au début du tube A.
52′	745°	∞	L'eau a disparu; il n'y a plus que les traces d'anhydride carbonique. La réduction est donc pratiquement terminée. Arrêt du four.

Après refroidissement, on constate que la nacelle, recouverte d'un faible dépôt de carbone, contient une poudre violacée à reflets cuivrés.

L'eau bouillante, l'acide chlorhydrique dilué ou concentré bouillant, sont sans action sur cette poudre. Avec l'acide sulfurique concentré bouillant, l'attaque est excessivement faible : la liqueur surnageant se colore très faiblement en bleu; il est vraisemblable que cette coloration est due à la présence d'une faible quantité de molybdène métallique provenant d'une réduction plus poussée, débutant déjà vers 760°, comme nous le verrons plus loin.

Seul l'acide nitrique concentré bouillant dissout cette poudre : on obtient une solution jaune et un dégagement de vapeurs nitreuses; la solution se trouble ensuite et abandonne un dépôt blanc jaunâtre d'acide molybdique.

La couleur de la poudre obtenue et ces diverses réactions nous indiquent qu'elle est constituée par de l'oxyde de molybdène MoO_2.

Troisième série d'expériences.

Nous continuons l'expérience précédente et faisons agir le méthane sur l'oxyde de molybdène MoO_2 obtenu.

Nous remettons donc la nacelle et son contenu dans le tube de quartz, celui-ci dans le four, et nous chauffons après avoir réglé le débit gazeux à sa valeur habituelle de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	OBSERVATIONS
0′	20°	1	Mise en marche du four.
13′	835°	16	*Des traces d'eau apparaissent dans le tube A. Les gaz dégagés contiennent une quantité assez importante d'anhydride carbonique.*
14′	875°	20	Ces gaz brûlent avec une flamme en partie bleue (présence d'oxyde de carbone).
25′	850°	»	La production d'anhydride carbonique a cessé.
26′	850°	∞	L'intérieur du tube A est recouvert d'un faible dépôt bleu. Arrêt du four.

Après refroidissement, on enlève la nacelle; elle est recouverte d'une faible couche de carbone et contient une poudre noire à reflets brillants.

Cette poudre, inattaquée par l'eau bouillante et l'acide chlorhydrique bouillant, se dissout en partie dans l'acide sulfurique concentré et chaud en donnant une solution bleue, puis verte et un dégagement d'anhydride sulfureux. Cette réaction caractérise le molybdène métallique [47].

Cette poudre provoque un louche blanc dans une solution de chlorure mercurique à l'ébullition : c'est encore une réaction du molybdène métallique.

Enfin l'acide nitrique concentré attaque la poudre à froid avec dégagement de vapeurs nitreuses : on obtient une solution jaune verdâtre et un dépôt de carbone. La solution se trouble rapidement, devient claire à l'ébullition et reprécipite en blanc à froid (formation d'acide molybdique).

Il résulte de ces diverses réactions que la nacelle contient du molybdène métallique mélangé à du carbone. Mais il est possible qu'elle contienne aussi du carbure de molybdène. Avant de discuter cette question, nous indiquerons, pour en finir avec cette troisième série d'expériences, que la réduction du bioxyde de molybdène MoO_2 peut débuter aux alentours de 760°, si le contact entre l'oxyde et le méthane est en particulier maintenu assez longtemps.

En effet, au cours de la réduction de l'oxyde bleu de molybdène obtenu dans les conditions habituelles (voir p. 95), nous avons maintenu la température de 760° pendant 50 mi-

nutes : après refroidissement, nous avons constaté que la nacelle contenait, non pas l'oxyde MoO_2 violacé à reflets cuivrés, mais une poudre noire à reflets brillants présentant les propriétés du molybdène métallique.

Ainsi, la réduction de l'oxyde bleu en oxyde MoO_2 est suivie presque immédiatement de la réduction en métal si on ne prend pas soin de maintenir la température aux environs de 735°-750°, et cela pendant un temps relativement court.

Etude sur la production des carbures de molybdène (1) *et de tungstène.*

La littérature nous apprend que le molybdène et aussi le tungstène peuvent se carburer sous l'action du méthane à des températures voisines de 800° (Hilpert et Ornstein [48]). Ainsi, il serait possible que la poudre noire obtenue au cours de l'essai précédent contienne ou du molybdène, ou du carbure de molybdène, ou encore un mélange des deux. Aucune réaction analytique ne nous permet de différencier ces deux corps, en présence de carbone amorphe, dans la poudre obtenue, ce qui complique singulièrement le problème.

Si on pouvait séparer ce carbone amorphe, il serait alors possible de voir si le molybdène a fixé du carbone sous forme d'un carbure. Il suffirait de traiter la substance débarrassée du carbone amorphe par l'acide nitrique en présence d'un courant d'oxygène [49] : au cas où cette substance contiendrait un carbure, le carbone combiné serait oxydé en anhydride carbonique facile à déceler et à doser au besoin.

Si on se reporte aux travaux de Moissan sur le carbure de molybdène [49], on constate que ce savant obtient au four électrique un mélange de carbure et de graphite (action d'un excès de carbone sur de l'anhydride molybdique). Pour faire l'analyse du carbure, il traite le tout par l'acide nitri-

(1) Signalons l'importance industrielle du carbure de molybdène dont la très grande dureté le fait utiliser pour la fabrication des outils à coupe rapide.

que comme il est indiqué ci-dessus; dans ces conditions, le graphite resté inaltéré et le carbone du carbure se transforme en anhydride carbonique; celui-ci est dosé par absorption dans un tube à potasse; du poids d'anhydride carbonique formé, on tire le poids de carbone combiné au molybdène, celui-ci étant dosé dans la solution nitrique par la méthode habituelle (précipitation sous forme de molybdate mercureux par le nitrate mercureux et transformation en bioxyde de molybdène).

Il n'est pas possible d'appliquer cette méthode au cas qui nous intéresse; en effet, le carbone amorphe, à l'inverse du graphite, est oxydé par l'acide nitrique.

Si maintenant on étudie les travaux de Hilpert et Ornstein [48], on s'aperçoit que ces deux auteurs ont tourné la difficulté en s'arrangeant pour supprimer la production de carbone amorphe libre.

Le méthane se décompose vers 800° en carbone et hydrogène :

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2.$$

Si on dilue le méthane avec de l'hydrogène à volume égal, on constate qu'il n'y a pas production de carbone, à condition toutefois que la température soit inférieure à 1.000°.

C'est l'artifice utilisé par Hilpert et Ornstein : ils font passer sur le molybdène en poudre, et aussi sur le tungstène en poudre, non pas le méthane pur, mais un mélange à volumes égaux de méthane et d'hydrogène. Cette manière d'opérer diffère sensiblement de la nôtre, puisque nous utilisons toujours du méthane pur. Néanmoins nous dirons quelques mots des résultats indiqués par ces deux auteurs.

Avec le molybdène, ils obtiennent entre 700° et 800° un carbure à 7-8 p. 100 de carbone (intermédiaire entre Mo_2C et MoC).

Avec le tungstène, ils obtiennent à 800° le carbure TuC.

Mais il faut remarquer que la durée de passage du mélange gazeux sur les métaux pulvérisés (ceux-ci étant en quantité

voisine de 1 gramme) est longue : elle est au minimum de 3 heures; il y a là une grande différence avec nos conditions expérimentales, où cette durée de passage n'est que de quelques minutes. Aussi, il nous a semblé bon de faire passer le méthane pur pendant 3 heures sur le molybdène obtenu par réduction préalable de l'anhydride molybdique; on opère à une température variant entre 785° et 820°. On constate alors après refroidissement que la nacelle contient une poudre grise à reflets brillants, mélangée à du carbone amorphe (ce qui empêche encore l'analyse); cette substance raye le verre, ce qui est caractéristique du carbure de molybdène (on retrouverait ainsi les résultats d'Hilpert et Ornstein). Or, la poudre obtenue à la suite de la troisième série d'expériences (voir p. 97) ne rayait pas le verre; on peut en conclure qu'elle ne contenait pas de carbure de molybdène; la formation de ce corps dépend donc de la durée de passage du méthane sur le molybdène, et cette durée doit être assez élevée.

Il reste à dire un mot sur la possibilité de séparer le carbure et le carbone amorphe par voie physique. Hilpert et Ornstein [48] ont montré que c'était impossible en utilisant le procédé par broyage et séparation au moyen d'un liquide lourd tel que le bromoforme ou la solution d'iodomercurate de potassium. Par contre, ils réussissaient à trier à la main sur une plaque de porcelaine les cristaux de carbure cristallisé; mais le procédé est peu pratique, et il faut avoir obtenu un carbure bien cristallisé, ce qui n'est pas notre cas.

En résumé, nous obtenons par réduction de l'anhydride molybdique du molybdène lorsque la température dépasse 760°; ce métal est à l'état pulvérisé et il est mélangé à du carbone amorphe et vraisemblablement à du carbure métallique si la durée du passage du méthane a été suffisamment longue.

Quatrième série d'expériences.

Nous faisons agir le méthane à des températures supérieures à 875°; il est alors en contact avec le molybdène métallique.

Nous utilisons la poudre noire obtenue au cours d'un essai identique à celui décrit dans la troisième série d'expériences.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	1	Mise en marche du four.
14′	850°	»	Il n'y a production ni de vapeur d'eau, ni d'anhydride carbonique, ce qui prouve que la réduction à température inférieure à 850° était bien achevée.
15′	885°	»	Des vapeurs blanches apparaissent. *On observe des traces d'acétylène.*
16′	940°	»	Les vapeurs jaunissent. La production d'acétylène croît : le précipité d'acétylure cuivreux apparaît en 5 secondes.
18′	1.010°	»	Les vapeurs brunissent; l'acétylure cuivreux apparaît en 3 secondes. *On observe un dépôt brun au début du tube* 1 et de très petits cristaux blancs dans le tube A et le tube lui faisant suite.
20′	1.035°	»	Les gaz dégagés brûlent avec une flamme fuligineuse.
23′	1.085°	∞	Les vapeurs sont devenues grises. L'acétylure cuivreux apparaît en 2 secondes. On observe un important dépôt de goudron noir dans le tube A et de goudron brun dans le ballon B et le reste de l'appareil. Arrêt du four.

Après refroidissement, on constate la présence d'un dépôt de goudron dans le tube de quartz. Quant à la nacelle, elle est recouverte d'une mince couche de carbone et contient une poudre noire sur laquelle sont sans action, même à l'ébullition, l'eau, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique concentré, la solution de chlorure mercurique.

Seul, l'acide nitrique concentré agit sur cette poudre à froid avec dégagement de vapeurs nitreuses; l'attaque, faible à froid, est plus forte à chaud.

Il apparaît donc que le molybdène est devenu passif vis-à-vis de l'acide sulfurique et du chlorure mercurique.

La poudre ne rayant pas le verre, il est peu probable qu'elle

contienne un carbure de molybdène, ou alors ce serait à l'état de traces. Quoi qu'il en soit, pour les raisons exposées plus haut, nous n'avons pas les moyens d'identifier un tel carbure.

Comme autres résultats de l'essai que nous venons de décrire, citons la production d'acétylène à partir de 885° et la formation de carbone et d'une quantité assez importante de goudrons (à partir de 1.000°). La proportion d'acétylène croît, comme toujours, avec la température et dépasse 1 p. 1.000 vers 1.085°.

Cinquième série d'expériences.

Nous ferons maintenant agir le méthane sur l'anhydride molybdique en nous arrangeant pour élever la température aussi rapidement que nous le permettra notre four électrique.

Nous utilisons 1 g. 50 d'acide molybdique pur. Le débit gazeux est de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0°	20°	0	Mise en marche du four.
14′	695°	»	*De l'eau apparaît dans le tube A.*
17′	795°	»	*Il se produit une vapeur bleue qui envahit tout l'appareil.* En peu de temps, l'intérieur du tube A est devenu bleu foncé.
21′	915°	»	L'intérieur des autres tubes est tapissé d'une infinité de petites taches bleues.

Lorsque la température croît encore, il apparaît des goudrons qui masquent le dépôt bleu, et on observe les mêmes phénomènes qu'au cours de l'essai décrit précédemment : il est inutile de les répéter.

Quant à la nature du dépôt bleu, il apparaît que c'est de l'oxyde bleu de molybdène. Ce dépôt est de même nature que celui observé au cours de la deuxième série d'expériences (voir p. 96), mais il est beaucoup plus abondant dans le cas présent. L'action de la chaleur et du courant gazeux a volatilisé l'oxyde bleu formé dans la nacelle.

Nous avons facilement identifié la présence du molybdène dans le dépôt bleu de la façon suivante : on traite ce dernier

par l'acide nitrique concentré bouillant; il s'y dissout en donnant une solution jaune; on évapore en partie cette solution; après refroidissement, on la traite sur un tesson de porcelaine par l'acide sulfurique concentré (1 goutte) et on évapore presque à sec; au refroidissement, il apparaît une coloration bleue, caractéristique de la présence de molybdène [50].

Conclusion. — Le méthane réduit l'anhydride molybdique MoO_3 par paliers. A 660°, il apparaît l'oxyde bleu (Mo_2O_5 ?), qui peut se volatiliser si on élève rapidement la température au-dessus de 660°. A 735°, la réduction aboutit à l'oxyde de molybdène MoO_2, qui se transforme presque aussitôt en molybdène métallique si la température atteint 760°; ce molybdène se combine vraisemblablement au carbone du méthane pour donner un carbure, à condition de rester plusieurs heures en contact avec le gaz. Ces diverses réductions sont accompagnées de la formation de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique.

A la différence des températures près, le méthane agit sur l'anhydride molybdique comme l'hydrogène, à part évidemment la production de carbure.

Si la température dépasse 875°, le méthane se décompose en présence du molybdène avec formation de carbone, d'acétylène et de goudrons.

TUNGSTENE

Anhydride tungstique TuO_3.

L'action de l'hydrogène sur les divers oxydes de tungstène est comparable à son action sur les oxydes de molybdène.

Une réduction modérée de l'anhydride tungstique aboutit à un oxyde bleu dont la composition n'est pas constante. Par une réduction plus poussée, on obtient le bioxyde TuO_2 (poudre brune à éclat métallique), mais dans un domaine de température assez restreint : si la température n'est pas assez

élevée, on obtient un oxyde bleu; si elle est trop élevée, on va jusqu'au métal. La réduction du bioxyde TuO_2 par l'hydrogène est une réaction limitée [51, 52].

Le méthane agira comme l'hydrogène, mais la présence de carbone dans sa molécule créera des complications, car le tungstène peut se combiner au carbone au-dessus de 860° pour donner en particulier le carbure TuC, comme nous l'avons déjà vu (voir p. 99).

Première série d'expériences.

On opère sur 3 grammes d'acide tungstique placé dans une nacelle en platine. Le débit gazeux est de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	0	Mise en marche du four.
4′	175°	»	De l'eau apparaît dans le tube A : l'acide tungstique se déshydrate.
6′	268°	∞	Il n'y a pas production d'anhydride carbonique. Avant de chauffer davantage, on attend que la déshydratation de l'acide tungstique soit terminée.
28′	235°	0	La formation d'eau a cessé : on reprend le chauffage.
36′	540°	»	*Il y a de nouveau production de vapeur d'eau, accompagnée de vapeurs blanches et d'anhydride carbonique* (en faible quantité).
42′	760°	22	Il se forme davantage de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique. Les gaz dégagés ont une odeur forte. *Ils contiennent des traces d'acétylène.*
48′	765°	»	La quantité d'anhydride carbonique produit est devenue très faible.
1 h 02′	755°	∞	Il n'y a plus d'anhydride carbonique. La réduction est donc terminée. Arrêt du four.

Après refroidissement on constate que la nacelle, recouverte de carbone, contient une poudre bleu très foncé. L'eau et l'acide chlorhydrique sont sans action sur cette poudre, même à l'ébullition. Seul, l'acide nitrique concentré l'attaque à l'ébullition avec dégagement de vapeurs nitreuses et production d'une solution bleuâtre : il reste un important résidu bleu noir.

Ces divers caractères nous amènent à penser que nous sommes en présence de bleu de tungstène de formule voisine de Tu_2O_5. En effet la composition centésimale de cet oxyde bleu de tungstène varie avec son mode de formation. En ce qui nous concerne, nous avons constaté que la réduction de l'anhydride tungstique, effectuée au cours d'un autre essai à une température variant entre 585° et 645°, aboutissait à un oxyde bleu vert, lui-même réductible en oxyde bleu foncé à 785°.

Deuxième série d'expériences.

Nous étudierons maintenant la réduction de l'oxyde bleu de tungstène obtenu précédemment. Nous ne décrirons l'expérience qu'à partir du moment où l'anhydride tungstique aura été complètement réduit en oxyde bleu.

Temps	Température	Résistance	Observations
1 h	775°	0	La production de vapeur d'eau ayant cessé, on chauffe davantage.
1 h 01′	825°	»	*De l'eau apparaît dans le tube A.*
1 h 02′	850°	16	Il se dégage des vapeurs grises à odeur forte. *Elles contiennent des traces d'acétylène.*
1 h 08′	865°	»	Il ne se forme plus que des traces de vapeur d'eau.
1 h 10′	865°	∞	Arrêt du four.

Après refroidissement, on constate que la nacelle, recouverte de carbone, contient une poudre brune. L'eau et l'acide chlorhydrique concentré sont sans action sur cette poudre, même à l'ébullition. L'acide sulfurique concentré l'attaque à chaud avec départ d'anhydride sulfureux et formation d'une solution bleue, trouble. L'acide nitrique concentré l'attaque faiblement à chaud avec dégagement de vapeurs nitreuses. Enfin cette poudre brune décolore à chaud le permanganate de potassium en milieu sulfurique.

Nous sommes donc en présence de bioxyde de tungstène TuO_2.

Troisième série d'expériences.

Examinons l'action du méthane à une température supérieure à 865°; nous décrivons l'expérience à partir du moment où la réduction en bioxyde TuO^2 est terminée.

Temps	Température	Résistance	Observations
1 h. 10′	865°	0	La production de vapeur d'eau ayant cessé, on chauffe davantage.
1 h. 13′	950°	»	*L'eau fait de nouveau apparition dans le tube A.* Il se dégage des vapeurs gris foncé.
1 h. 15′	988°	»	*Il se forme davantage d'acétylène qu'aux températures plus basses.*
1 h. 16′	1.005°	9	Il apparaît d'abondantes vapeurs jaunes.
1 h. 25′	1.020°	»	Les gaz dégagés brûlent avec une flamme fuligineuse. *On observe un faible dépôt noir dans le tube A.*
1 h. 31′	1.035°	∞	Les vapeurs sont devenues noires. La production de vapeur d'eau a cessé. Arrêt du four.

Après refroidissement, on constate un dépôt noir de goudron recouvert de carbone à l'intérieur du tube de quartz. La nacelle, recouverte de carbone, contient une substance gris foncé, sous forme de petits morceaux très friables. La poudre obtenue ne réagit pas avec l'eau et l'acide chlorhydrique dilué bouillants; sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré bouillant, il se produit un faible dégagement gazeux. L'acide nitrique concentré chaud l'attaque lentement avec dégagement de vapeurs nitreuses : il reste un abondant résidu noir.

Cette poudre est donc constituée par du tungstène métallique mélangé à du carbone; étant donné la température atteinte lors de la réduction (1.035°), il est possible qu'elle contienne aussi du carbure de tungstène : à ce sujet, il faudrait répéter tout ce qui a été dit à propos du carbure de molybdène (voir p. 98 et suiv.); on ne peut identifier la présence de carbure de tungstène; en tout cas la poudre ne raye pas le verre, ce qui semble être contraire à la présence de ce carbure.

Comme autres résultats de notre essai, citons la production

de carbone, de goudron (à partir de 1.000°) et d'acétylène. Ce dernier apparaît toujours en très faible quantité, même si, comme au cours d'autres essais, la température atteint 1.055°; la proportion d'acétylène reste très inférieure à 1 p. 1.000.

Un dernier essai de réduction de l'anhydride tungstique où l'on faisait croître la température aussi rapidement que possible ne nous a rien appris de nouveau; il ne se passe rien de comparable à ce que l'on avait observé lors de la réduction de l'anhydride molybdique dans les mêmes conditions (volatilisation de l'oxyde bleu de molybdène formé).

Conclusion. — L'anhydride tungstique est réduit par le méthane, d'abord en oxydes bleus (entre 540° et 785°), puis en bioxyde TuO_2 (vers 825°), enfin en tungstène métallique à 950°. Cette réduction s'accompagne de la formation de vapeur d'eau et, aux températures relativement basses, d'anhydride carbonique. La production de ce dernier corps mise à part, le méthane se comporte donc, vis-à-vis de l'anhydride tungstique, comme l'hydrogène.

Il y a en outre production de carbone, de goudrons et d'une très faible quantité d'acétylène. La présence de carbone permet d'envisager la formation de carbure de tungstène au-dessus de 950°, mais on se heurte pour l'identification de ce dernier aux mêmes obstacles que lors de l'étude précédente sur la réduction des oxydes de molybdène.

CHAPITRE VIII

GROUPE VII

MANGANESE

Bioxyde de manganèse MnO_2.

Le bioxyde de manganèse MnO_2 est réduit à chaud par un courant d'hydrogène [53]. Sa décomposition commence vers 183° et, si la température est maintenue pendant plusieurs heures à 200°, il se forme du sesquioxyde. Celui-ci se décompose à son tour, mais au-dessus de 200°. D'une façon générale, les divers degrés d'oxydation du manganèse ont des températures différentes de réduction par l'hydrogène, celles-ci étant d'autant plus élevées que le degré d'oxydation est plus faible. Les chiffres donnés n'ont d'ailleurs qu'une valeur relative, car la température à laquelle commence la réduction semble varier notablement avec le mode de préparation de l'oxyde.

Le sesquioxyde Mn_2O_3 est réduit par l'hydrogène en protoxyde MnO vers 230°, d'après Glasery [54].

Selon le même auteur, l'oxyde salin Mn_3O_4 est réduit à l'état de protoxyde MnO vers 450° [54].

Quant au protoxyde MnO, il résiste d'une façon remarquable aux réducteurs; l'hydrogène ne le ramènerait à l'état métallique qu'au-dessus de 1.200° [54]. Il est d'ailleurs possible que la réduction ne conduise pas au manganèse métallique, mais à un oxyde inférieur encore inconnu.

Nous verrons que le méthane, comme l'hydrogène, réduira le bioxyde de manganèse par paliers, mais ceux-ci seront

différents; de plus, dans l'ultime réduction, le carbone du méthane interviendra directement dans la constitution du corps formé.

Première série d'expériences.

On opère sur 2 grammes de bioxyde de manganèse pulvérisé. Le débit gazeux est de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
4′	190°	»	Il apparaît des traces d'eau dans le tube A (le produit utilisé n'était pas sec, comme nous l'a montré un autre essai).
8′	390°	∞	*Il y a formation d'eau et d'anhydride carbonique.*
9′	425°	»	
11′	395°	43	La quantité d'eau produite est importante.
18′	405°	∞	
20′	385°	43	Il y a toujours production d'anhydride carbonique.
41′	415°	∞	Il n'y a plus que des traces d'anhydride carbonique.
45′	385°	43	
54′	400°	∞	L'anhydride carbonique a disparu. La réduction est terminée. Arrêt du four. On retire le tube de quartz du four pour hâter son refroidissement.

Lorsque celui-ci est terminé, on sort la nacelle; elle contient une poudre brune.

Cette poudre se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et froid en donnant une solution brun verdâtre très foncé (couleur du chlorure manganique $MnCl_3$) et un dégagement de chlore : elle contient donc du sesquioxyde Mn_2O_3.

Sous l'action de l'acide sulfurique concentré et chaud, elle se dissout en partie en donnant une liqueur violette (sulfate manganique $(SO^4)_3Mn_2$) et un résidu vert. Cette réaction caractérise encore le sesquioxyde Mn_2O_3.

L'acide nitrique concentré et chaud la transforme en une poudre noire qui tombe lentement au fond du tube à essai utilisé (MnO_2); la liqueur surnageant contient le cathion Mn bivalent (la liqueur filtrée, traitée par le bioxyde de plomb

à l'ébullition, se colore en violet). Cette réaction caractérise aussi bien le sesquioxyde Mn_2O_3 que l'oxyde salin Mn_3O_4.

Enfin, portons la poudre brune à 1.000° pendant 15 minutes en présence d'air (à cette température, on doit obtenir, quel que soit l'oxyde de départ, de l'oxyde salin Mn_3O_4, seul oxyde de manganèse stable dans ces conditions); après refroidissement au dessiccateur, on obtient la même poudre brune; celle-ci est donc constituée par de l'oxyde salin Mn_3O_4 ou Mn_2O_3,MnO; cette dernière formule explique la formation indiquée plus haut de chlorure et de sulfate manganique sous l'action des acides correspondants.

Ainsi, à 390°, le bioxyde de manganèse est réduit en oxyde salin Mn_3O_4 par le méthane.

Deuxième série d'expériences.

On utilise l'oxyde salin Mn_3O_4 obtenu précédemment. Le débit gazeux est de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
13′	610°	42	*Il y a formation de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique.*
16′	620°	35	
33′	605°	34	Il y a toujours production d'anhydride carbonique.
45′	615°	»	Il n'y a plus que des traces d'anhydride carbonique. La réduction est pratiquement terminée.
47′	615°	∞	Arrêt du four.

Après refroidissement, on constate que la nacelle contient une poudre gris brun. Cette poudre réagit avec l'acide sulfurique concentré comme l'oxyde obtenu au cours de l'essai précédent, mais la coloration violette de la solution obtenue est moins foncée, comme si la proportion de sesquioxyde Mn_2O_3 était plus faible.

Avec l'acide nitrique concentré et chaud, on obtient encore une réaction analogue à celle observée avec l'oxyde salin Mn_3O_4.

Si on calcine à l'air, vers 1.000°, cette poudre gris brun,

elle se transforme en oxyde salin Mn_3O_4, de même couleur brune que l'oxyde obtenu au cours des essais précédents : elle a alors été réoxydée.

Il résulte de ces diverses constatations que cette poudre contient un mélange de sesquioxyde Mn_2O_3 et de protoxyde MnO, la proportion moléculaire du sesquioxyde étant inférieure à celle du protoxyde.

Troisième série d'expériences.

Nous poursuivons la réduction à température plus élevée en opérant dans les conditions habituelles sur l'oxyde obtenu précédemment.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
19′	810°	»	*Il se forme une petite quantité d'anhydride carbonique.*
20′	825°	21	*Il apparaît des traces d'eau dans le tube A.*
22′	845°	»	La quantité d'anhydride carbonique produit est faible. *Les gaz dégagés contiennent des traces d'acétylène.*
37′	855°	»	Il n'y a plus que des traces d'anhydride carbonique. La réduction est pratiquement terminée.
42′	855°	∞	Arrêt du four.

On laisse refroidir, et on examine la nacelle; elle est recouverte de carbone et contient une poudre noire.

Cette substance est sans action sur l'eau bouillante; elle se dissout en partie dans l'acide chlorhydrique au 1/2 : il reste un abondant dépôt de carbone; la solution est incolore.

Avec l'acide sulfurique concentré et chaud, on n'obtient pas de solution colorée en violet, comme dans les cas précédents. Il n'y a donc plus de sesquioxyde Mn_2O_3 dans la poudre.

Enfin, cette dernière déplace l'ammoniac d'une solution de chlorure d'ammonium, à chaud : elle contient donc le protoxyde MnO.

Au cours de cet essai, la réduction a abouti au protoxyde de manganèse MnO; il est mélangé à du carbone.

Quatrième série d'expériences.

On fait agir le méthane, à la vitesse de 7 litres par heure, sur 2 grammes de bioxyde de manganèse pulvérisé. A chaque stade de la réduction, on attend que celle-ci soit terminée avant d'élever la température. Nous ne décrirons l'expérience qu'à partir du moment où la température atteint 850° et où le méthane agit alors sur une substance identique à celle obtenue au cours de la troisième série d'expériences.

Temps	Température	Résistance	Observations
1 h 42′	850°	7	*Il apparaît des traces très faibles d'acétylène.*
1 h 44′	890°	»	Des vapeurs blanches envahissent l'appareil. La proportion d'acétylène augmente : le précipité d'acétylure cuivreux apparaît en 6 secondes.
1 h 47′	960°	»	Les vapeurs jaunissent.
1 h 49′	990°	1	*Du goudron jaune, fluide, se dépose au début du tube A.* Le précipité d'acétylure cuivreux apparaît en 7 secondes.
1 h 50′	1.035°	»	Les vapeurs brunissent. Des cristaux blancs se forment dans le tube A.
1 h 52′	1.075°	7	Le précipité d'acétylure cuivreux apparaît en 2 secondes. Les gaz dégagés brûlent avec une flamme à peine fuligineuse. Le goudron déposé au début du tube A est devenu brun.
2 h 01′	1.120°	∞	Les vapeurs sont devenues grises. L'intérieur du tube A est recouvert de goudron noir. Les gaz brûlent maintenant avec une flamme très fuligineuse. Arrêt du four.

Entre 850° et 1.120°, on n'a pas observé la formation de vapeur d'eau, bien que, comme nous le verrons, il y ait eu une nouvelle réduction; mais le goudron fluide déposé à 990° dans le tube A contenait peut-être de l'eau.

L'intérieur du tube de quartz est recouvert d'un dépôt de goudron et de carbone. La nacelle, recouverte d'une très faible couche de carbone, contient une poudre grise, prise en masse.

L'eau bouillante est pratiquement sans action sur cette poudre. L'acide chlorhydrique au 1/2, à chaud, la décompose légèrement avec faible dégagement gazeux. Traitée par

l'acide sulfurique au 1/10, elle laisse dégager à froid, et mieux à chaud, une petite quantité d'un gaz à odeur alliacée désagréable. Ce gaz brûle avec une flamme jaune en donnant de l'anhydride carbonique; il contient donc un ou plusieurs hydrocarbures; si on le traite par l'eau de brome, on obtient une absorption très faible, ne dépassant pas 5 p. 100; d'autre part, il ne précipite pas avec le chlorure cuivreux ammoniacal; il en résulte que ce gaz contient des hydrocarbures saturés, peu d'hydrocarbures non saturés et pas d'acétylène. Après l'attaque de la poudre par l'acide sulfurique dilué, il reste un abondant résidu de carbone. Quant à la solution, elle contient l'ion manganeux décelable par la réaction de Vohlard.

Ainsi, l'oxyde manganeux MnO obtenu à 825°-850° s'est transformé sous l'action du méthane en un carbure de manganèse décomposable par l'eau acidulée par l'acide sulfurique, avec production d'hydrocarbures. La réduction de l'oxyde manganeux a lieu à une température supérieure à 850°.

Un autre essai, où nous avions fait passer le méthane pendant deux heures sur de l'oxyde de manganèse à 1.010°-1045°, nous a conduit aux mêmes résultats : le rendement en carbure n'a pas été amélioré; il semble que le carbone déposé sur l'oxyde, et provenant de la décomposition d'une partie du méthane, empêche l'action de ce dernier.

On retrouve ainsi, en partie, les résultats des expériences de F. Fischer et F. Bangert [7]. Ces auteurs faisaient passer le méthane sur l'oxyde pulvérisé (MnO_2 ou Mn_3O_4), chauffé à 800°-1.000°, avec ou sans mélange d'autres oxydes métalliques. Les carbures formés étaient décomposables par l'eau ou l'acide chlorhydrique avec production d'hydrocarbures. Ces auteurs indiquent aussi que l'addition d'oxydes métalliques variés à l'oxyde de manganèse affecte fortement les propriétés du carbure obtenu; mais cette question est en dehors de notre étude. Avec l'oxyde de manganèse seul, ils obtenaient un carbure capable de céder 90 p. 100 de son carbone sous forme d'hydrocarbures.

Pour en terminer avec les résultats de la dernière expérience décrite, notons la production d'acétylène à partir de 850°, la proportion de ce gaz dépassant 1 p. 1.000 à 1.075°; quant aux goudrons, ils n'apparaissent en quantité importante qu'au-dessus de 1.075°.

Un dernier essai, où l'on faisait croître la température aussi rapidement que possible (de 20° à 1.075° en 32 minutes), ne nous a rien montré d'intéressant, si ce n'est que la réduction était très incomplète, la nacelle contenant à la fin de l'opération du bioxyde de manganèse recouvert d'une mince couche de carbure de manganèse.

Conclusion. — Le méthane réduit le bioxyde de manganèse d'abord en oxyde salin Mn_3O_4 à 390° (différence avec l'hydrogène qui amène en premier lieu le bioxyde au stade sesquioxyde Mn_2O_3), puis, à 610°, en un oxyde contenant une combinaison de sesquioxyde Mn_2O_3 et de protoxyde MnO, mais où le sesquioxyde est en proportion plus faible que dans l'oxyde salin (autre différence avec l'hydrogène, qui ne laisse pas entrevoir d'oxyde intermédiaire de ce type). Ensuite, à 825°, la réduction aboutit au protoxyde MnO. Ces diverses réactions s'accompagnent de la production de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique.

Enfin, à une température supérieure à 850°, le protoxyde MnO est réduit à son tour, mais le carbone du méthane réagit aussitôt sur le manganèse formé pour donner un carbure décomposable par l'eau acidulée en hydrocarbures gazeux, saturés pour la plupart.

Dès 850°, il y a production accessoire de carbone et d'acétylène, et vers 990° apparaissent des goudrons.

CHAPITRE IX

GROUPE VIII

FER

Sesquioxyde de fer Fe_2O_3.

L'hydrogène réduit le sesquioxyde de fer Fe_2O_3; il y a d'abord production d'oxyde magnétique Fe_3O_4 suivant la réaction irréversible :

$$3\,Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2\,Fe_3O_4 + H_2O.$$

L'étude des réactions suivantes, en système clos, a été faite par G. Chaudron [55]. Il a montré qu'il existe 3 équilibres possibles :

$$\text{Au-dessus de } 570° \quad 3\,Fe + 4\,H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4\,H_2.$$

$$\text{Au-dessous de } 570° \begin{cases} Fe + H_2O \rightleftarrows FeO + H_2; \\ 3\,Fe + 4\,H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4\,H_2. \end{cases}$$

Les trois phases solides coexistent en équilibre à 570°, d'où il résulte que l'oxyde ferreux FeO est instable au-dessous de cette température.

Ce dernier résultat est seul intéressant pour nous, car nos réactions se font en système ouvert.

Le méthane réduira aussi le sesquioxyde de fer et nous verrons l'influence importante sur la marche de la réaction, de la provenance ou mieux de l'histoire du sesquioxyde employé.

Première série d'expériences.

On opère sur 1 gramme de sesquioxyde de fer Fe_2O_3 pur obtenu par calcination de l'oxalate. Le courant gazeux a une vitesse de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
4′	145°	∞	Il apparaît de l'eau dans le tube A (le produit utilisé n'est pas sec).
11′	215°	»	*Il y a production d'une importante quantité d'eau et d'anhydride carbonique.*
19′	190°	7	On maintient la température à 190°-265° en fermant le courant de chauffe quelques minutes, en l'ouvrant quand la température devient trop élevée, et ainsi de suite. Nous n'indiquerons pas ces opérations.
27′	210°		L'eau a cessé de se produire, mais l'anhydride carbonique apparaît encore en traces.
1 h 22′	265°		On observe toujours des traces d'anhydride carbonique.
1 h 55′	218°		Bien qu'il y ait encore des traces très faibles d'anhydride carbonique, on arrête l'opération : la réduction possible est pratiquement terminée.

Après refroidissement, on constate que la nacelle contient une poudre rouge comme le sesquioxyde initial.

Cette poudre est soluble en jaune dans l'acide chlorhydrique à chaud. Elle est soluble en partie dans l'acide sulfurique au 1/10 à chaud; la solution filtrée décolore le permanganate de potassium, et on aurait pu croire qu'elle contenait du fer à l'état divalent; or, il n'en est rien, car elle ne donne pas de précipité bleu avec le ferricyanure de potassium. Les propriétés réductrices de cette liqueur sont dues à la présence de l'ion oxalique, que l'on retrouve aussi dans le sesquioxyde de fer utilisé; celui-ci a été obtenu par calcination de l'oxalate, et cette dernière aura été insuffisante; effectivement, il laisse dégager de l'anhydride carbonique sous l'action de la chaleur.

La poudre obtenue au cours de notre essai est encore du sesquioxyde de fer, car elle ne contient pas de fer à l'état divalent. Il n'y a pas eu réduction : l'eau formée provenait

d'une simple déshydratation du produit utilisé; quant à l'anhydride carbonique, il était dû à la décomposition de l'oxalate de fer présent dans le sesquioxyde. Il vient tout naturellement à l'idée de calciner notre sesquioxyde de fer pour en éliminer complètement l'oxalate; mais on constate que, suivant la température à laquelle s'effectue cette calcination, on obtient un sesquioxyde de fer qui réagit de façon variable sur le méthane. Nous traiterons cette question plus loin.

Nous reprendrons la poudre préparée au cours de notre essai et nous ferons agir le méthane dans les conditions habituelles, mais à température supérieure à 265°.

Temps	Température	Résistance	OBSERVATIONS
0′	20°	7	Mise en marche du four.
4′	143°	»	Il y a formation d'une très petite quantité d'eau dans le tube A : cela provient de ce que le sesquioxyde de fer est hygroscopique, il a absorbé un peu de vapeur d'eau atmosphérique pendant le temps compris entre nos deux essais.
9′	415°	42	*Il y a production d'une quantité importante d'eau et d'anhydride carbonique.*
27′	435°	»	La production de vapeur d'eau a cessé.
41′	460°	∞	Il y a toujours formation d'anhydride carbonique.
50′	390°	42	
1 h 15′	445°	»	Il n'y a plus que des traces d'anhydride carbonique : la réduction est pratiquement terminée.
1 h 23′	460°	∞	Arrêt du four.

Après refroidissement, on constate que la nacelle contient une poudre rouge en surface, mais noire en dessous. Cette poudre noire est soluble en partie dans l'acide chlorhydrique au 1/2 à froid en donnant une solution verte (couleur de l'ion ferreux) et un résidu noirâtre d'oxyde ferrique; la solution décolore le permanganate de potassium et précipite en bleu avec le ferricyanure de potassium : elle contient donc du fer divalent. Le résidu est soluble en grande partie dans l'acide chlorhydrique chaud en se transformant en chlorure ferrique (il précipite en bleu avec le ferrocyanure de potassium). Avec l'acide sulfurique au 1/10, on obtient des réactions analogues.

Le poudre obtenue au cours de cet essai est donc constituée par de l'oxyde magnétique Fe_3O_4 (Fe_2O_3,FeO). Ainsi le sesquioxyde Fe_2O_3 est réduit en oxyde salin Fe_3O_4 à une température voisine de 415°. Néanmoins, au cours d'un autre essai, nous avons observé un commencement de réduction du sesquioxyde à 340°; nous avons décelé le phénomène au changement de coloration de la poudre : celle-ci, rouge initialement, avait noirci en partie; de plus, elle contenait du fer divalent (traitée par l'acide sulfurique au 1/10, elle se dissolvait en partie en donnant une solution précipitant en bleu par le ferricyanure de potassium). Cette réduction à 340° s'arrête au bout d'un certain temps, sans aboutir à la formation d'oxyde magnétique franchement noir. On obtient un oxyde moins riche en oxyde ferreux FeO que l'oxyde salin Fe_3O_4, réductible à son tour en ce dernier oxyde lorsque la température atteint 485°.

Deuxième série d'expériences.

Nous opérons sur l'oxyde magnétique Fe_3O_4 obtenu par réduction de notre sesquioxyde à 415°-460° (voir la première série d'expériences); le débit du méthane est de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
10′	775°	25	*On observe une importante formation de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique.*
23′	770°	»	L'anhydride carbonique est toujours présent dans les gaz dégagés; ceux-ci ont une odeur forte.
26′	780°	»	*Il apparaît des traces très faibles d'acétylène.*
57′	770°	∞	On ne décèle plus que des traces d'anhydride carbonique : la réduction est donc pratiquement terminée. Arrêt du four.

Après refroidissement, on examine la nacelle : elle est recouverte d'un léger dépôt de carbone et contient une masse grise, spongieuse, sans action sur l'eau bouillante, mais attaquée immédiatement à froid par l'acide chlorhydrique dilué,

avec formation de chlorure ferreux et dégagement d'un gaz que nous allons étudier.

. Ce gaz, à odeur légèrement alliacée, brûle en donnant nettement de l'anhydride carbonique : il contient donc des hydrocarbures. Ceux-ci sont pour la plupart saturés : l'eau de brome n'absorbe qu'une fraction infime du gaz, moins de 2 p. 100; d'autre part, le gaz est sans action sur le chlorure cuivreux ammoniacal.

Si, au lieu de prélever les premières fractions du gaz dégagé sous l'action de l'acide chlorhydrique, on prélève les dernières, on constate qu'elles brûlent en donnant encore de l'anhydride carbonique, mais en quantité plus faible. Il semble donc que la production d'hydrocarbures diminue alors en faveur de l'hydrogène.

On peut conclure de ces diverses constatations que l'oxyde magnétique Fe_3O_4 a été réduit en un mélange de fer et de carbure de fer (ce dernier décomposable par l'acide chlorhydrique dilué avec production d'hydrocarbures, saturés pour la plupart), à une température voisine de 775°; nous n'avons pas décelé, au cours de cet essai, de passage par le stade oxyde ferreux FeO. Mais cela tient à ce que nous avons laissé longtemps le méthane en contact avec l'oxyde Fe_3O_4 à la température de 770°-780° (1 h. 47 exactement). Au cours d'un autre essai, nous avons arrêté le chauffage après une durée de passage de 27 minutes à cette même température et sorti le tube de quartz du four pour accélérer son refroidissement. Nous avons alors obtenu dans la nacelle une poudre noire (et non pas grise) soluble dans l'acide chlorhydrique au 1/2 avec un dégagement gazeux très faible (contenant des traces d'hydrocarbures), dégagement dû à des traces de fer plus ou moins carburé; quant à la solution verte ainsi formée, elle ne contient que du fer divalent (absence de précipité bleu de prusse avec le ferrocyanure de potassium). Cette poudre noire est donc constituée par de l'oxyde ferreux FeO, mélangé à des traces de fer.

Il résulte de ces divers essais que l'oxyde magnétique Fe_3O_4

est réduit par le méthane en oxyde ferreux FeO vers 775°, ce dernier étant à son tour très rapidement réduit en fer métallique plus ou moins carburé, à la même température.

Nous étudierons maintenant le carbure de fer obtenu dans ces conditions. Tout d'abord remarquons qu'il se forme dès la réduction de l'oxyde ferreux; il n'apparaît donc pas seulement à la suite d'un contact prolongé du méthane avec le fer réduit.

Cette formation de carbure de fer n'est pas pour nous surprendre : en effet, de la cémentite CFe_3 a été obtenue par Schenck [56] en envoyant un courant de méthane sur le fer à 700°; d'autre part, un composé CFe_2 a été mis en évidence dans l'étude de l'équilibre fer-carbone à 800° [57], et ce même composé se produit également, dans l'action de l'oxyde de carbone sur l'oxyde magnétique, à 275° [58]; ce carbure CFe_2 est instable à haute température. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que la réduction de l'oxyde magnétique par le méthane vers 775° nous conduise à du fer plus ou moins carburé.

Il serait intéressant de connaître la quantité de carbone combinée au fer. Mais nous nous heurtons aux difficultés que nous avons signalées à propos de l'analyse du carbure de molybdène (voir p. 98). En effet, la nacelle contient du carbone libre mélangé au fer carburé. Le carbure de fer n'étant pas entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique, même concentré et bouillant, il faut recourir au mélange sulfochromique pour le dissoudre entièrement, et à ce moment le carbone libre est oxydé lui aussi, et l'anhydride carbonique ainsi formé viendrait s'ajouter à celui provenant de l'oxydation du carbone combiné et dont le poids nous aurait fait connaître celui du dit carbone : le dosage serait faussé. On ne peut songer à utiliser cette méthode.

Troisième série d'expériences.

Nous montrerons l'influence d'une calcination préalable du sesquioxyde Fe_2O_3 sur sa réduction.

1° Nous avons porté notre sesquioxyde de fer pur habituel à une température de 1.000° pendant 10 minutes; après refroidissement (au dessiccateur à acide sulfurique), on constate que le produit, rouge initialement, est devenu violet foncé. Il est maintenant en grande partie insoluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique dilués bouillants; la liqueur surnageant ne contient ni oxalate, ni fer divalent (elle ne décolore pas le permanganate). On est donc en présence de sesquioxyde pur, exempt d'oxyde magnétique Fe_3O_4 et d'oxalate.

Si maintenant on essaye de réduire cet oxyde à la manière habituelle par le méthane, on constate qu'il n'apparaît de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique en quantité notable qu'à 755°; la réduction à cette température est pratiquement terminée au bout de 38 minutes; on refroidit aussi rapidement que possible le tube de quartz, en le sortant du four. Ensuite, on examine la nacelle : elle contient une poudre noire, entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique dilué sans dégagement gazeux; la solution obtenue est verte, et ne contient que du fer divalent (absence de précipité bleu de Prusse avec le ferrocyanure de potassium). La nacelle contient donc de l'oxyde ferreux FeO.

Ainsi le sesquioxyde de fer porté préalablement à 1.000° pendant 10 minutes est réduit par le méthane directement en oxyde ferreux à 755°; il n'y a pas passage par le stade oxyde magnétique Fe_3O_4.

2° Nous portons notre sesquioxyde habituel à la température de 420° pendant 1 heure. Après refroidissement (au dessicateur à acide sulfurique), on constate qu'il est un peu plus foncé que l'oxyde initial.

Si on réduit cet oxyde à la manière habituelle par le méthane, on observe une formation de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique à 520°; on laisse se poursuivre la réduction à 520°-550° pendant 48 minutes. On obtient alors dans la nacelle une poudre noire présentant les propriétés de l'oxyde magnétique Fe_3O_4 (voir p. 117).

Comme au cours de la première série d'expériences, la

réduction du sesquioxyde a abouti à la formation d'oxyde magnétique, mais la température nécessaire a été plus élevée (520° au lieu de 415°).

De ces deux essais, nous pouvons conclure que la réduction du sesquioxyde de fer par le méthane dépend dans une large mesure de l'histoire du sesquioxyde utilisé. La température de première réduction de ce dernier dépend de la température à laquelle il a été calciné et varie dans le même sens. De plus, si la température de réduction dépasse 570°, il n'y a plus formation d'oxyde magnétique comme premier terme, mais d'oxyde ferreux. Ce dernier point est conforme à la théorie selon laquelle l'oxyde ferreux n'est stable qu'au-dessus de 570° [55].

Quatrième série d'expériences.

Nous ferons agir le méthane à des températures supérieures à 780°; à ce moment, il sera en contact avec le fer métallique plus ou moins carburé. Nous ne décrirons l'expérience qu'à partir du moment où la température atteint 780° : auparavant, le sesquioxyde de fer a été réduit en oxyde magnétique (voir p. 117).

Temps	Température	Résistance	Observations
36′	780°	20	Une nouvelle formation d'eau dans le tube A annonce la réduction de l'oxyde magnétique. *En même temps, on observe des traces d'acétylène dans les gaz dégagés:*
44′	800°	16	Il apparaît des vapeurs blanches.
1 h 06′	865°	0	La formation d'eau a cessé: la réduction est terminée : on augmente le chauffage. Il y a production d'une petite quantité d'acétylène.
1 h 08′	925°	»	Les vapeurs jaunissent.
1 h 14′	1.050°	7	La proportion d'acétylène décroît. *Des traces de goudron jaune se déposent au début du tube A.*
1 h 29′	1.065°	∞	On observe de petits cristaux blancs dans le tube A. La proportion d'acétylène est faible. Arrêt du four.

On peut remarquer qu'il se forme peu de goudron, même à la température de 1.065°; le dépôt brun observé après refroidissement dans le tube de quartz est faible.

Quant à la nacelle, elle est recouverte de carbone et elle contient une poudre noire, agglomérée. Cette poudre, inattaquée par l'eau bouillante, se dissout en partie dans l'acide chlorhydrique dilué avec dégagement d'hydrogène (le gaz brûle sans donner d'anhydride carbonique) et formation de chlorure ferreux; il reste un résidu noir contenant du carbone. Cette réaction est moins vive que la réaction analogue effectuée sur le fer obtenu par réduction de l'oxyde magnétique à 780°. Remarquons l'absence de carbure de fer, ou tout au moins de carbure décomposable par l'acide chlorhydrique. Il semble donc que le carbure formé à 775° se soit détruit sous l'action de la température plus élevée.

Mais si on prolonge l'action du méthane sur le fer réduit, à 1.070° pendant 2 heures, on constate tout d'abord la formation d'une grande quantité de carbone (de l'ordre de 4 grammes pour une masse de sesquioxyde de fer utilisé voisine de 1 g. 30). Ce carbone recouvre une masse gris foncé, très friable : la poudre obtenue, traitée par l'acide chlorhydrique au 1/2, laisse dégager un gaz qui brûle avec production d'une petite quantité d'anhydride carbonique. Il s'est donc formé de nouveau un carbure de fer, peut-être par simple action du carbone déposé sur le fer réduit.

Comme autre résultat de cette quatrième série d'expériences, notons que la proportion d'acétylène formé est faible et décroît lorsque la température dépasse 1.000°.

Un dernier essai de réduction du sesquioxyde de fer, effectué en faisant croître la température aussi rapidement que possible jusqu'à 1.065°, ne nous a rien montré d'intéressant.

Conclusion. — Le méthane réduit à 775° le sesquioxyde de fer Fe_2O_3 à l'état de fer métallique plus ou moins carburé, avec formation de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique; il agit ainsi d'une façon plus complexe que l'hydrogène. Le fait intéressant est la production de carbure de fer décomposable en partie par l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'un gaz contenant des hydrocarbures saturés.

Cette réduction du sesquioxyde s'effectue par échelon, et à ce moment intervient l'origine du sesquioxyde de fer utilisé. Si celui-ci provient de la calcination à basse température de l'oxalate de fer, il est réduit d'abord à 415° en oxyde magnétique Fe_3O_4, puis en oxyde ferreux FeO à 775°, ce dernier oxyde étant lui-même réduit presque immédiatement en fer métallique plus ou moins carburé. Si maintenant le sesquioxyde est calciné au préalable, à des températures variant de 420° à 1.000°, on constate tout d'abord que la réduction s'effectue à des températures de plus en plus élevées; ensuite le premier oxyde obtenu est de l'oxyde magnétique si la température de réduction est inférieure à 570°, de l'oxyde ferreux si elle est supérieure à 570°.

Quant à l'action du méthane sur le fer métallique aux températures supérieures à 780°, elle se traduit par une décomposition du méthane avec production d'acétylène (assez peu), de carbone et d'une faible quantité de goudron. De plus, il y a formation d'un carbure de fer, décomposable par l'acide chlorhydrique, mais à condition que le temps de passage du méthane sur le métal soit suffisamment long.

COBALT

Sesquioxyde de cobalt Co_2O_3.

Le sesquioxyde de cobalt Co_2O_3 est réduit par l'hydrogène à partir de 80°-85° quand il est sec et à une température un peu plus élevée en présence de vapeur d'eau [59]. Remarquons en passant qu'on n'obtient jamais un produit correspondant rigoureusement à la formule Co_2O_3.

L'oxyde salin est réduit lui aussi par l'hydrogène, à partir de 90°; il se transforme en oxyde cobalteux, puis en cobalt métallique.

Le méthane réduira lui aussi le sesquioxyde de cobalt.

Première série d'expériences.

On opère sur 2 grammes de sesquioxyde de cobalt Co_2O_3 pur. Le débit gazeux est de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
9′	415°	∞	*Il apparaît de l'anhydride carbonique dans les gaz dégagés.*
11′	445°	43	*De la vapeur d'eau se condense dans le tube A.*
41′	450°	»	Il y a toujours production d'anhydride carbonique.
1 h 13′	430°	»	Il ne se forme plus que des traces d'anhydride carbonique : la réduction est pratiquement terminée.
1 h 19′	440°	∞	Arrêt du four.

Après refroidissement, on constate que la nacelle contient une poudre beige, soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique dilué en donnant une solution bleue, rose par dilution; au cours de cette réaction, il n'y a pas eu de dégagement de chlore, comme cela se serait produit si la poudre avait contenu encore du sesquioxyde. La solution bleue présente les caractères de l'ion cobalt divalent; en particulier, elle précipite en bleu avec la soude à froid et avec l'ammoniaque; dans ce dernier cas, le précipité est soluble dans un excès avec formation d'une liqueur rose.

Cette première réduction a donc transformé le sesquioxyde Co_2O_3 en oxyde cobalteux CoO; il n'y a pas eu passage perceptible par le stade oxyde salin Co_3O_4.

Deuxième série d'expériences.

On opère dans les conditions habituelles sur l'oxyde cobalteux obtenu précédemment.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
14′	655°	38	*Il apparaît de l'anhydride carbonique et de la vapeur d'eau.*
42′	640°	34	L'anhydride carbonique est toujours présent dans les gaz dégagés.
1 h 02′	640°	∞	On n'observe plus que des traces très faibles d'anhydride carbonique : la réduction est pratiquement terminée. Arrêt du four.

Après refroidissement, on examine la nacelle : elle contient une poudre gris foncé, soluble en grande partie dans l'acide chlorhydrique au 1/2 avec dégagement d'un gaz sans odeur particulière et formation d'une solution bleue contenant l'ion cobalteux; il reste un faible dépôt noir de carbone.

Le gaz brûle avec production d'anhydride carbonique; il n'est pas absorbé par l'eau de brome et il ne précipite pas avec la solution de chlorure cuivreux ammoniacal. Les dernières fractions du gaz dégagé brûlent en donnant moins d'anhydride carbonique que les premières.

De tout cela, il résulte que la nacelle contient du cobalt métallique plus ou moins carburé, susceptible d'être attaqué par l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène et d'hydrocarbures saturés; de plus, elle contient aussi du carbone libre provenant de la décomposition du méthane au contact du cobalt.

Cette formation d'un carbure de cobalt n'a rien d'étonnant si on se reporte aux travaux de Rudolf Schenck et Heinrich Klos [60] : ceux-ci obtiennent en effet du carbure de cobalt en faisant agir sur le métal un mélange de méthane et d'hydrogène à des températures variant entre 680° et 900°; or, dans le cas qui nous intéresse, on opère entre 640° et 655°, températures assez voisines de 680°, et on fait agir le méthane sur du cobalt résultant de la réduction préalable de l'oxyde cobalteux.

Troisième série d'expériences.

On fait agir le méthane sur le cobalt métallique plus ou moins carburé obtenu au cours de l'essai précédent.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	7	Mise en marche du four.
24′	880°	»	*Il apparaît des traces très faibles d'acétylène dans les gaz dégagés.*
30′	985°	»	La quantité d'acétylène formé est très faible.
39′	1.078°	∞	La production d'acétylène est toujours très faible. *Il ne se dépose pas de goudron dans le tube A.* Arrêt du four.

Au cours de l'action du méthane sur la poudre de cobalt, il y a formation d'une très faible proportion d'acétylène (beaucoup moins de 1 p. 1.000). On n'observe aucun dépôt de goudron dans le tube de quartz. Par contre, la nacelle contient une grosse quantité de carbone recouvrant une poudre noire.

Cette poudre est sans action sur l'eau bouillante; elle est attaquée par l'acide sulfurique dilué avec dégagement d'un gaz à odeur piquante très désagréable, mais non alliacée (ce gaz, combustible, n'a aucune action sur le chlorure cuivreux ammoniacal); il y a en même temps formation d'une solution rose de sulfate de cobalt et il reste un abondant dépôt contenant du carbone. Avec l'acide chlorhydrique dilué, l'attaque est identique. Le gaz obtenu brûle en donnant une très petite quantité d'anhydride carbonique; d'autre part, il n'est pas absorbé par l'eau de brome.

La poudre contient donc du cobalt plus ou moins carburé, décomposable par les acides avec production d'hydrogène et d'hydrocarbures saturés. La quantité de carbure susceptible d'être attaqué par l'acide chlorhydrique est plus faible que dans le cas précédent (2e série d'expériences), mais ce carbure existe : il y a là une différence avec ce que nous avons observé dans le cas analogue relatif au fer (4e série d'expériences, p. 123).

Conclusion. — Le méthane réduit donc le sesquioxyde de cobalt Co_2O_3. Il y a d'abord passage par le stade oxyde cobalteux CoO à 415°, puis on aboutit à du cobalt métallique plus ou moins carburé, à 655°. Cette réduction est accompagnée d'une production de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique.

A température supérieure à 655°, le méthane se décompose en présence du cobalt carburé, avec formation de carbone et d'une très faible quantité d'acétylène; on peut noter l'absence de goudrons dans les produits de décomposition, tout au moins si le courant de méthane n'est pas trop prolongé. A 1.075°, on met encore en évidence un carbure de cobalt.

NICKEL

Oxyde de nickel NiO.

L'oxyde de nickel est facilement réduit par l'hydrogène; la température de réduction commençante est de 120° d'après Gallo [61], de 230° d'après Saïto [62]. Au-dessous de 300°, la réduction par l'hydrogène n'est pas complète, mais le nickel obtenu est pyrophorique et a une grande activité catalytique (Sabatier et Senderens [63]). D'après Saïto, la réduction est complète vers 450°.

Le méthane réduira aussi l'oxyde de nickel.

Première série d'expériences.

On opère sur 4 grammes d'oxyde de nickel NiO anhydre pur. Le débit gazeux est de 7 litres par heure.

Temps	Température	Résistance	Observations
0′	20°	1	Mise en marche du four.
6′	360°	»	*Il apparaît des traces d'anhydride carbonique dans les gaz dégagés.*
8′	445°	∞	*La proportion d'anhydride carbonique devient importante et de la vapeur d'eau se condense dans le tube A.*
9′	485°	42	
34′	440°	41	Il ne se forme plus de vapeur d'eau, mais on observe encore des traces d'anhydride carbonique.
59′	465°	∞	Il n'y a plus que des traces très faibles d'anhydride carbonique : la réduction est pratiquement terminée. Arrêt du four.

Après refroidissement, on constate que la nacelle contient une poudre noire, sans action sur l'eau bouillante, décomposée par l'acide chlorhydrique au 1/2 avec dégagement d'un gaz sans odeur particulière; on obtient en même temps une solution verte de chlorure de nickel et il reste un abondant dépôt noir contenant du carbone. Le gaz possède toutes les propriétés du gaz obtenu dans des conditions analogues par action de l'acide chlorhydrique sur le cobalt carburé (voir p. 126) : il brûle avec production d'anhydride carbonique et il est exempt d'hydrocarbures non saturés.

La poudre examinée contient donc du nickel plus ou moins carburé. Si on se reporte à la littérature [64], on apprend qu'il semble exister deux carbures de nickel correspondant à la formule CNi_3, l'un se formant à partir des éléments, stable à très haute température (vers 2.000°), impossible à conserver à la température ordinaire, l'autre résultant au contraire de l'action de l'oxyde de carbone sur du nickel réduit à 250°-270° et stable à la température ordinaire. Le carbure que nous avons obtenu se rapprocherait donc de ce dernier.

L'oxyde de nickel a donc été réduit par le méthane en nickel métallique plus ou moins carburé; la réduction commence à 360°, mais n'est importante qu'à 445°; elle est complète, car on n'observe plus de formation de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique sous l'action du méthane à température supérieure à 445°. Il faut aussi noter la production d'une importante quantité de carbone que l'on retrouve mélangé au nickel carburé; ce fait est inusité à la température relativement basse de 445°; le méthane se décompose donc sous l'action du nickel réduit.

Deuxième série d'expériences.

Il nous reste maintenant à étudier l'action du nickel carburé obtenu précédemment sur le méthane aux températures supérieures à 445°. Nous opérons comme au cours de l'essai précédent et nous ne décrirons l'expérience qu'à partir du moment où l'oxyde de nickel a été entièrement réduit.

Temps	Température	Résistance	Observations
22′	615°	0	La réduction, effectuée à 600°, est terminée comme le montre l'absence d'anhydride carbonique dans les gaz dégagés; on augmente alors le chauffage.
37′	840°	»	Des vapeurs blanches envahissent l'appareil : *on y décèle des traces d'acétylène.*
46′	1.030°	»	Les gaz dégagés ont une odeur forte. Ils contiennent des traces un peu plus fortes d'acétylène.
54′	1.040°	»	*Un très faible dépôt de goudron jaune, fluide, apparaît dans le tube A.*
1 h 01′	1.030°	∞	Arrêt du four.

Au cours de l'opération, il s'est formé très peu de goudron et aussi très peu d'acétylène (beaucoup moins de 1 p. 1.000).

Après refroidissement, on constate que la nacelle, recouverte de carbone, contient une poudre noire compacte. L'eau bouillante est sans action sur elle; par contre, l'acide chlorhydrique, concentré ou dilué, la dissout en partie avec dégagement d'hydrogène (le gaz brûle sans donner d'anhydride carbonique); il reste un abondant résidu de carbone. Il en résulte que la poudre est constituée par un mélange de nickel et de carbone; elle ne contient pas de carbure de nickel, ou tout au moins pas de carbure décomposable par l'acide chlorhydrique.

Si maintenant on prolonge l'action du méthane sur le nickel pendant 2 heures à 1.025°, on obtient tout d'abord un très gros dépôt de carbone recouvrant la nacelle et son contenu; quant à ce dernier, traité par l'acide chlorhydrique, il laisse dégager un gaz brûlant en donnant des traces d'anhydride carbonique : il s'est donc formé une très petite quantité d'un carbure de nickel décomposable par les acides. Il est vraisemblable que ce carbure provient de l'action du dépôt de carbone sur le nickel, dépôt qui isole pratiquement le métal du courant de méthane.

Ces divers résultats rappellent ce que nous avons obtenu dans des conditions analogues avec le fer. Il semble que le carbure de nickel formé vers 450° est instable à haute température.

Conclusion. — Le méthane réduit l'oxyde de nickel en métal plus ou moins carburé, à la température de 445°; il y a en outre production de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique; de plus, au contact du nickel réduit, le méthane se décompose déjà en carbone. Aux températures supérieures, voisines de 1.000°, on assiste à la disparition du carbure de nickel, sauf si on maintient assez longtemps le passage du méthane sur le nickel; il y a production d'une grosse quantité de carbone, de traces d'acétylène (à partir de 840°) et de goudrons (très peu et à partir de 1.040°).

CONCLUSION

A la suite de ces diverses recherches (à des températures ne dépassant pas 1.100°), nous pouvons conclure que le méthane CH_4 se comporte comme un réducteur vis-à-vis de la plupart des oxydes métalliques. Il agit par ses deux éléments constitutifs, carbone et hydrogène; le carbone s'unit à une partie de l'oxygène de l'oxyde pour donner de l'anhydride carbonique CO_2, tout au moins aux températures relativement basses, et l'hydrogène s'unit à l'autre partie de l'oxygène pour former de la vapeur d'eau H_2O (1).

Si on compare l'action réductrice du méthane à celle de l'hydrogène, une première constatation s'impose : le méthane est un réducteur plus doux que l'hydrogène; il agit presque toujours à température nettement plus élevée (une seule exception dans le cas de l'oxyde de cadmium pour lequel les températures de réduction sont voisines). De plus, les produits obtenus, même si l'on excepte la formation d'anhydride carbonique et la production de carbures dont nous parlerons plus loin, ne sont pas toujours les mêmes : ainsi le méthane réduit le bioxyde de plomb PbO_2 à l'état de plomb en passant par le stade minium Pb_3O_4, tandis qu'avec l'hydrogène c'est la litharge PbO qui constitue le stade intermédiaire. Enfin, et c'est là une différence fondamentale, le carbone du méthane peut se combiner à divers métaux, résultant de la réduction des oxydes correspondants, pour donner des carbures. La réduction est ainsi plus complexe qu'avec l'hydro-

(1) Nous étions déjà parvenu à cette conclusion au cours d'un travail antérieur où nous avions ébauché la présente étude [65].

gène. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire de faire agir le méthane sur des métaux « réduits» pour obtenir des carbures. On peut utiliser des métaux préparés par une autre voie, en particulier dans le cas où les oxydes correspondants ne sont pas réductibles par le méthane (oxyde de sodium, par exemple).

Nous passerons maintenant en revue les résultats obtenus avec les oxydes métalliques et métaux, en faisant ressortir les analogies que l'on rencontre dans les divers groupes et sous-groupes de la Classification périodique des éléments.

I. — Dans la famille des alcalins, nous n'avons étudié l'action du méthane que sur le sodium : celui-ci se combine aux deux éléments constitutifs de l'hydrocarbure pour donner de l'hydrure d'une part, du carbure de sodium d'autre part, ce dernier apparaissant à température plus élevée que le premier. Le carbure obtenu est du type des carbures décomposables par l'eau avec formation d'acétylène.

L'oxyde cuivrique CuO est facilement réduit en cuivre métallique avec passage par le stade oxyde cuivreux, mais on ne peut isoler ce dernier à l'état pur; il est toujours mélangé à du cuivre métallique. Le cuivre réduit est susceptible de se carburer, mais très faiblement : le carbure obtenu est décomposable par l'eau bouillante, mais avec production d'hydrocarbures saturés.

II. — Les oxydes de magnésium et des métaux alcalino-terreux ne sont pas réduits, même la baryte anhydre, qui est le moins stable. Par contre, le magnésium réagit sur le méthane avec formation d'un carbure décomposable par l'eau avec production d'hydrocarbures acétyléniques (ceux-ci ne comprenant pas le premier terme de la série : l'acétylène); ceci montre une certaine analogie entre le sodium et le magnésium.

Les oxydes de zinc, cadmium et mercure sont réduits à l'état de métal et la réduction est d'autant plus aisée que le métal a un numéro atomique plus élevé, ce qui est en

accord avec les conclusions que l'on tire de la Classification périodique. L'oxyde de mercure (dernier terme du second sous-groupe du II[e] groupe de la Classification) est en effet moins stable que l'oxyde de cadmium, lui-même moins stable que l'oxyde de zinc. Comme autre remarque, on peut noter le fait que les métaux distillent au fur et à mesure de la réduction de leurs oxydes, étant donné la température nécessaire pour l'opération. Enfin, on ne constate pas la formation de carbures métalliques.

III. — L'alumine n'est pas réduite et le méthane reste sans action sur l'aluminium.

IV. — La réduction des oxydes d'étain et de plomb est facile; le terme ultime est le métal et les termes intermédiaires, lorsqu'il y en a, dépendent de la nature de l'oxyde initial (oxydes stanneux ou stannique, bioxyde de plomb, minium ou litharge). Si on ne décèle pas la formation d'un carbure d'étain, par contre on met en évidence un carbure de plomb (en très petite quantité d'ailleurs), décomposable par l'eau bouillante, avec production d'hydrocarbures saturés.

V. — Pour l'oxyde de bismuth BiO_2, on assiste à une réduction par paliers, le terme ultime étant le métal; celui-ci ne se carbure pas. En ce qui concerne l'anhydride vanadique V_2O_5, on observe encore plusieurs réductions successives, mais elles aboutissent à des oxydes mal définis; on n'arrive pas jusqu'au métal et on ne peut savoir s'il y a ou non formation de carbure. On ne peut guère rapprocher le vanadium du bismuth, et cela s'explique par le fait que ces deux métaux ne font pas partie du même sous-groupe dans le groupe V de la Classification périodique.

VI. — Si l'oxyde de chrome Cr_2O_3 n'est pas réduit par le méthane, il n'en est pas de même pour les oxydes des deux métaux suivants, molybdène et tungstène; en effet, les anhydrides molybdique et tungstique sont réduits, par paliers, jusqu'au métal et, si le méthane est en contact avec lui

assez longtemps, le métal peut se carburer. Dans ce sous-groupe, c'est encore l'oxyde du métal à nombre atomique le plus faible qui est le plus stable.

VII et VIII. — On peut comparer le manganèse aux métaux de la 1re triade (fer, cobalt, nickel), car ils sont très voisins (éléments de transition). On assiste à des réductions, par paliers pour les oxydes de manganèse, de fer et de cobalt (lorsqu'on part des oxydes les plus oxygénés), directement en métal pour l'oxyde de nickel NiO. Si on aboutit au métal dans le cas des oxydes de fer, cobalt, nickel, il n'en est pas de même en ce qui concerne l'oxyde de manganèse : on n'arrive pas au manganèse métallique. Mais, et dans tous les cas, on obtient aussi, dans des conditions de température déterminées, des carbures métalliques en partie décomposables par l'acide chlorhydrique avec formation d'hydrocarbures saturés. Si les carbures de manganèse et de cobalt sont stables au-dessus de 1.000°, il n'en est pas de même pour les carbures de fer et de nickel, qui sont alors décomposés et qui ne réapparaissent, sous une autre forme vraisemblablement, et en très petite quantité, que si on maintient le courant de méthane sur le métal réduit pendant un temps assez long à ces températures élevées. A part de légères différences, on constate donc une grande analogie entre ces quatre métaux : manganèse, fer, cobalt, nickel, ce qui est en accord avec la Classification périodique.

Pour nous résumer, on peut dire que la plupart des oxydes métalliques sont réduits par le méthane : on obtient en général le métal, et celui-ci peut être en partie carburé. D'autres métaux, dont les oxydes ne sont pas réductibles dans ces conditions, peuvent se carburer sous l'action du méthane. Les carbures obtenus sont de quatre types :

1° Carbures de sodium et de magnésium décomposables très facilement par l'eau avec production d'hydrocarbures acétyléniques.

2° Carbures de cuivre et de plomb, décomposables seule-

ment sous l'action de l'eau bouillante avec production d'hydrocarbures saturés.

3° Carbures des métaux du groupe du fer (manganèse, fer, cobalt, nickel) indécomposables par l'eau, mais donnant avec les acides chlorhydrique et sulfurique des hydrocarbures saturés.

4° Carbures de molybdène et de tungstène qui ne sont décomposés que par l'acide nitrique, qui les oxyde.

En général, nous n'obtenons qu'assez peu de carbure, et il nous semble que cela est dû au fait que le méthane ne « lèche » que la surface du métal, en particulier lorsque celui-ci est fondu. Il faudrait améliorer le contact entre le gaz et le métal.

Pour terminer, nous résumerons les quelques observations que nous avons faites sur la décomposition du méthane aux températures élevées, c'est-à-dire sur sa pyrolyse en présence de substances variées. On assiste en particulier à la production d'acétylène, de carbone amorphe, de goudrons.

L'acétylène apparaît à l'état de traces vers 800° (une exception : en présence de sodium il s'en forme dès 620° et près de 1 p. 100 à 775°). La proportion d'acétylène est toujours faible; elle croît avec la température, et, dans certains cas (en présence de cuivre, zinc, cadmium, bismuth, oxyde de vanadium, molybdène, carbure de manganèse), elle atteint et même dépasse 1 p. 1.000 au-dessus de 1.000°.

Le carbone se forme lui aussi en quantité très variable et à partir de températures voisines de 800° (quelques exceptions : le carbone apparaît vers 600° en présence de sodium, magnésium, cobalt, et même à 450° dans le cas du nickel). La production de carbone est importante lorsque le méthane passe sur de la baryte anhydre, du zinc, de l'alumine, de l'étain, et surtout sur les métaux du groupe du fer. Signalons enfin que les nacelles sont souvent recouvertes d'une variété de carbone à aspect métallique, lorsque la température a dépassé 1.000°.

Enfin les goudrons apparaissent vers 1.000° et en proportions variables. Notons simplement qu'il s'en forme très peu en présence des métaux du groupe du fer : fer, cobalt, nickel.

En guise de conclusion, nous dirons que le méthane se comporte comme un réducteur doux vis-à-vis des oxydes métalliques et qu'aux températures élevées son action se complique de nombreuses réactions secondaires dont les plus intéressantes nous paraissent être la formation de carbures métalliques et celle de produits variés (hydrocarbures non saturés, carbone, goudrons) résultant de sa propre pyrolyse.

BIBLIOGRAPHIE

1. Bone et Coward. — Chem. News, **98**, 20, 1908.
1. Fr. de Rudder et H. Biedermann. — *Bull. Soc. Chim.*, **47**, 704, 1930.
3. John R. Campbell et Thomas Gray. — *J. Soc. Chem. Ind.*, **49**, 432, 1930.
4. H. A. Doerner. — Bur. Mines, Rept. of Investigation, **3091**, 14, 1931.
5. Bernhard Neumann et Hsiao-Hai Wang. — Angew. Chem., **46**, 57, 1933.
6. Oskar Meyer et Walter Eilenden. — *Arch. Eisenhüttenw.*, **4**, 357, 1931.
7. F. Fischer et F. Bangert. — *Brennstoff. Chem.*, **10**, 261, 1929.
8. P. Pascal (A.-P. Rollet). — Traité de chimie minérale, Masson, édit., 1934, t. 6, p. 396.
9. Réf. 8, p. 397.
10. Matignon. — *C. R.*, **124**, 775, 1897.
11. Treadwell. — Manuel de chimie analytique, Dunod, édit., 1924, t. 2, p. 747.
12. Lebeau et Damiens. — *Ann. Chimie*, **8**, 240, 1917.
13. Rogers. — *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1432, 1927.
14. W. Jougha. — *Ing. Chim.*, **18**, n° 103, 6, 1934.
15. P. Pascal (J. Isabey). — Traité de chimie minérale, Masson, édit., 1933, t. 8, p. 361.
16. Réf. 15, p. 327.
17. P. Pascal (C. Duval). — Traité de chimie minérale, Masson, édit., 1932, t. 7, p. 48.
18. Réf. 17, p. 90.
19. P. Pascal (A. Maillard). — Traité de chimie minérale, Masson, édit., 1934, t. 6, p. 1207.
20. Pott. — Studien über die Dissociation von Strontium, Baryum, Calcium carbonate. Freiburg, 1905.
21. Réf. 19, p. 1205.
22. Hedwall et Zweigbergh. — *Z. anorg. Ch.*, **108**, 119, 1919.

23. P. Pascal (P. Renaud). — Traité de chimie minérale, Masson, édit., 1932, t. 7, p. 194.
24. Glaser. — *Z. anorg. Ch.*, **36**, I, 1903.
25. Réf. 23, p. 169.
26. Réf. 24, p. 15.
27. P. Pascal (C. Tourneux). — Traité de chimie minérale, Masson, édit., 1933, t. 8, p. 887.
28. P. Pascal (S. Veil). — Traité de chimie minérale, Masson, édit., 1932, t. 7, p. 372.
29. Fink et Mantell. — *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **51**, 413, 1927.
30. P. Pascal (A. Bruiltet). — Traité de chimie minérale, Masson, édit., 1933, t. 9, p. 47.
31. Maeda. — *Bull. Jap. Inst. Phys. Chem. Research*, **2**, 350, 1923.
32. Fraenkel et Snipischski. — *Z. anorg. Ch.*, **125**, 235, 1922.
33. Pearce et Goergen. — *J. phys. Chem.*, **32**, 1423, 1927.
34. Sabatier et Espil. — *C. R.*, **159**, 137, 1914.
35. Durand. — *C. R.*, **177**, 693, 1923.
36. P. Pascal (M. Picon). — Traité de chimie minérale, Masson, édit., 1933, t. 4, p. 197.
37. Muir. — *J. Chem. Soc.*, **35**, 335, 1879.
38. Réf. 36, p. 159 et suiv.
39. Réf. 36, p. 145.
40. Friederich et Sittig. — *Z. anorg. Ch.*, **145**, 127, 1925.
41. P. Pascal (A. Lalande). — Traité de chimie minérale, Masson, édit., 1933, t. 4, p. 255.
42. Sabatier et Senderens. — *C. R.*, **114**, 1431, 1892; **115**, 236, 1892.
43. Réf. 40, **144**, 169, 1925.
44. Guichard. — *C. R.*, **125**, 26, 105, 1897.
45. Chaudron. — *Ann. Chim. Phys.* (9), **16**, 221, 1921.
46. P. Pascal (A. Travers). — Traité de chimie minérale, Masson, édit., 1932, t. II, p. 41.
47. Muthmann. — *Ann. Chem.*, **238**, 108, 1887.
48. Hilpert et Ornstein. — *Ber.*, **46**, 1669, 1913.
49. Moissan. — *C. R.*, **120**, 1321, 1895.
50. Réf. II, t. I, p. 552.
51. Wohler et Prager. — *Z. Elektrochemie*, **23**, 199, 1917.
52. Chaudron. — *C. R.*, **170**, 1056, 1920.
53. C. Tissot. — *C. R.*, **147**, 37, 1908.
54. Glasery. — *Z. anorg. Ch.*, **36**, I, 1903.
55. G. Chaudron. — *C. R.*, **159**, 237, 1914; *Ann. Chim.* (9), **16**, 221, 1921.

56. Schenck. — *Z. anorg. Ch.*, **164**, 145, 1927.
57. Upton. — *Journ. Phys. Chem.*, **12**, 507, 1908.
58. Gluud, Otto et Ritter. — *Ber.*, **62**, 2483, 1929.
59. Gallo. — *Ann. Chim. Applic.*, **17**, 544, 1927.
60. Rudolf Schenck et Heinrich Klos. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, **178**, 146, 1929.
61. Réf. 59, p. 535.
62. Saïto. — *Sci. Rep. Tohoku. Univ.*, **16**, 37, 1927.
63. Sabatier et Senderens. — *C. R.*, **114**, 1429, 1892.
64. P. Pascal (V. Lombard et C. Eichner). — Traité de chimie minérale, Masson, édit., 1933, t. 10, p. 199.
65. J. Racine. — *C. R.*, **220**, 823, 1945.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 11

CHAPITRE I. — **Appareillage** 15
Description générale 15
Tubes à réduction 16
Four électrique 16
Mesure de la température 17

Action du Méthane sur divers Métaux et Oxydes métalliques.

CHAPITRE II. — **Groupe I** de la Classification périodique des éléments 20
Sodium 20
Cuivre : oxyde cuivrique 30

CHAPITRE III. — **Groupe II** 43
Magnésium : Magnésie 43
Magnésium 44
Calcium : Chaux vive 47
Baryum : Bioxyde de baryum 48
Baryte anhydre 50
Zinc : Oxyde de zinc 52
Zinc 55
Cadmium : Oxyde de cadmium 56
Mercure : Oxyde mercurique 58

CHAPITRE IV. — **Groupe III** 60
Aluminium : Alumine 60
Aluminium 61

CHAPITRE V. — **Groupe IV** 62
Etain : Oxyde stannique 62
Oxyde stanneux 67
Plomb : Bioxyde de plomb 70
Brotoxyde de plomb 74

CHAPITRE VI. — **Groupe V** 80
Bismuth : Oxyde de bismuth 80
Vanadium : Anhydride vanadique 87

CHAPITRE VII. — **Groupe VI** 93
Chrome : Sesquioxyde de chrome 93
Molybdène : Anhydride molybdique 94
Tungstène : Anhydride tungstique 103
CHAPITRE VIII. — **Groupe VII** 108
Manganèse : Bioxyde de manganèse 108
CHAPITRE IX. — **Groupe VIII** 115
Fer : Sesquioxyde de fer 115
Cobalt : Sesquioxyde de cobalt 124
Nickel : Oxyde de nickel 128
CONCLUSION 131
BIBLIOGRAPHIE 137

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LA SÉPARATION DES ISOTOPES

VU ET APPROUVÉ :
Bordeaux, le 26 juin 1946.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. BRUS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Bordeaux, le 27 juin 1946.
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux,
Président du Conseil de l'Université,
A. MARCHAUD.

Dépôt légal effectué en 1946 (3e trimestre).

23990. — Imprimeries Delmas, Bordeaux (31.0192). — 1946.